

Die Mischungswärmen des Natriums und Kaliums mit einigen B-Metallen

von

TILMANN KLEINSTEUBER

1961

Die Mischungswärmen des Natriums und Kaliums
mit einigen B-Metallen

Inaugural-Dissertation zur Erlangung der Doktorwürde
der Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt von
Tilman Kleinsteuber
aus Berlin



1. Berichterstatter: Priv.-Doz. Dr. F.E. Wittig
2. Berichterstatter: Prof. Dr. G.-M. Schwab

Tag der mündlichen Prüfung: 26. 7. 1961

Die vorliegende Arbeit wurde im Physikalisch-Chemischen Institut der Ludwig-Maximilians-Universität München ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. G.-M. Schwab

möchte ich an dieser Stelle für das stets gezeigte Interesse und für seine wohlwollende Förderung meiner Arbeit herzlich danken.

Ebenso herzlich danke ich

Herrn Priv.-Doz. Dr. F.E. Wittig

für die Anregung des Themas sowie für viele wertvolle Ratschläge und tatkräftige Unterstützung der Arbeit.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Inhaltsverzeichnis

	Seite
I. Einleitung	7
II. Die Apparatur	10
III. Die Meßmethode	12
1. Die Eichung	12
2. Messung der Mischungswärmen	13
3. Behandlung der Alkalimetalle	14
4. Reinheit der verwendeten Alkalimetalle	15
5. Die Auswertung	15
IV. Fehlerbetrachtung	20
1. Wägefehler	20
2. Fehler durch Oxydationswärmen	21
3. Fehler durch Verunreinigungen der Metalle	24
V. Die gemessenen Mischungswärmen	26
1. Allgemeines	26
2. Bedeutung der verwendeten Zeichen	27
3. Die einzelnen Systeme	28
a. Das System Natrium-Cadmium	28
b. Das System Natrium-Indium	33
c. Das System Natrium-Zinn, die Bildungswärme der Verbindung NaSn	37
d. Das System Natrium-Quecksilber	40
e. Das System Natrium-Thallium	48
f. Das System Natrium-Blei	52
g. Das System Natrium-Wismut	56
h. Das System Kalium-Quecksilber	62
i. Das System Kalium-Thallium	67
VI. Diskussion der Ergebnisse	72
1. Betrachtung der Lage der ξ -Kurven	72
2. Betrachtung der Form der ξ -Kurven	75
3. Betrachtung der ersten partiellen Mischungswärmen	76
4. Vergleich der ξ -Kurven mit den Zustandsdiagrammen	78
5. Aussagen über die Mischungswärmen noch nicht untersuchter Systeme	78
6. Zusammenfassung der gefundenen Gesetzmäßigkeiten	81
7. Vergleich unserer Ergebnisse mit denen von F.E.Wittig und Mitarbeitern	83
8. Deutung unserer Ergebnisse	85
VII. Zusammenfassung	88
VIII. Literaturverzeichnis	89

I. Einleitung

Es gibt noch nicht sehr viele Untersuchungen über die thermodynamischen Funktionen der Legierungen der Alkalimetalle mit den B-Metallen. Uns erschienen Messungen der Mischungswärmen am geeignetsten, um einen systematischen Überblick über die Stabilität und Hinweise auf den Bindungscharakter dieser Legierungen zu gewinnen. Messungen der Bildungswärmen sind weniger geeignet, da man bei der systematischen Auswertung nur die Bildungswärmen von Legierungen mit gleicher Struktur vergleichen kann. Da der Einfluß der Strukturen im flüssigen Zustand wegfällt, sind Mischungswärmen ohne weiteres miteinander zu vergleichen. Aus dem Vergleich der Mischungswärmen verschiedener Systeme kann man daher den Einfluß des zweiten Partners auf die Mischungswärmen und auf die Stabilität der Legierungen gut erkennen.

F.E.Wittig und Mitarbeiter (Lit.1,2,3,4,5) haben bereits die Mischungswärmen der B-Metalle untereinander untersucht und dabei gefunden, daß die Mischungswärmen der B-Metalle untereinander in regelmäßiger Weise von der Stellung der Partner im Periodensystem abhängen.

Da die Alkalimetalle einem ganz anderen Bereich des Periodensystems als die B-Metalle angehören, sind zwischen ihnen und den B-Metallen andere Bindungskräfte als zwischen den B-Metallen zu erwarten. Daher kann man aus den Mischungswärmen der Alkalimetalle mit den B-Metallen Hinweise darauf gewinnen, ob und inwieweit die von Wittig gefundenen Zusammenhänge zwischen den Mischungswärmen und der Stellung der Partner im Periodensystem vom Charakter der chemischen Bindung abhängig sind.

Es ist geplant, als nächstes die Mischungswärmen der Erdalkalimetalle mit den B-Metallen zu untersuchen, um allmählich die Gesetzmäßigkeiten, denen die Mischungswärmen der Metalle unterliegen, aufzuklären. Leider waren uns die Mischungswärmen der Erdalkalimetalle wegen ihrer hohen Schmelzpunkte noch nicht zugänglich.

Wir konnten für unsere Messungen das von W.Schmatz und F.E.Wittig (Lit.6,7) gebaute Kalorimeter verwenden. Die Brauch-

barkeit des ursprünglich für die Bestimmung der Wärmetönung von Gasreaktionen entwickelten Kalorimeters für die Bestimmung von Mischungswärmen wurde von Kleinstauber (Lit.8) untersucht.

Wir haben zunächst die Mischungswärmen der B-Metalle der 5. und 6. Periode mit Na untersucht, soweit uns diese Metalle wegen ihres Schmelzpunktes zugänglich waren. Da wir als Tiegelmaterial Jenaer Glas verwendeten, konnten wir mit der Meßtemperatur 500°C nicht überschreiten. Des weiteren untersuchten wir die Mischungswärmen des K mit Hg und Tl. Weitere Messungen der Mischungswärmen der K-Systeme sind im Rahmen einer anderen Arbeit im Gange.

Für die Untersuchung und die systematische Betrachtung unserer Ergebnisse rechneten wir die gemessenen Mischungswärmen H^M auf ξ -Werte um,

$$\xi = H^M/x(1 - x)$$

Denn die ξ -Werte, die man am besten als Mischungswärme, bezogen auf die Zahl der statistischen AB-Bindungen, auffaßt, geben Feinheiten des Verlaufs der Mischungswärmen viel deutlicher wieder als die Mischungswärmen selbst (man vergleiche die Deutlichkeit des Minimums der Mischungswärme bei 20 At.% Sn im System Na-Sn in der Kurve der Mischungswärme und der ξ -Kurve, Abb.7 u.8).

Nach einer kurzen Beschreibung der experimentellen Ausführung und der Auswertung unserer Messungen sowie einer Fehlerbetrachtung werden die Meßergebnisse in den einzelnen Systemen angegeben und besprochen. Wir haben unsere Meßergebnisse mit den Ergebnissen anderer Autoren verglichen, soweit solche vorliegen. Dabei ergab sich, was auch schon von anderen Autoren gefunden wurde, daß die direkte Messung der Mischungswärmen den indirekten Methoden der Bestimmung der Mischungswärmen aus EMK- oder Dampfdruckmessungen sehr überlegen ist.

Anschließend werden die gefundenen ξ -Kurven untereinander verglichen und die Abhängigkeit ihrer Form und Lage von der Stellung des zweiten Partners im Periodensystem diskutiert.

Auf Grund des Parallellaufs der Eigenschaften des Phasendiagrammes und der Lage der ξ -Kurven werden Aussagen über die

Lage der ξ -Kurven in solchen Systemen, in denen die Mischungswärmen noch nicht gemessen werden konnten, gemacht.

Zum Schluß werden unsere Ergebnisse mit den von Wittig gefundenen Regelmäßigkeiten verglichen und qualitativ gedeutet.

II. Die Apparatur

Das Hochtemperaturkalorimeter, mit dem wir unsere Messungen ausführten, ist nach dem Prinzip des von F.E.Wittig und F.Huber (Lit.9,10) entwickelten Kalorimeters gebaut und wurde schon an anderer Stelle (Lit.6,7,8) ausführlich beschrieben. Deswegen wollen wir uns hier mit einer kurzen prinzipiellen Beschreibung begnügen.

Das Kalorimeter steht in einem beheizten Metallblockthermostaten, dieser steht in einem elektrischen Ofen.

Der äußere Ofen besteht aus einem Keramikrohr (86 mm ϕ , 800 mm lang) und ist bifilar mit Kanthalband bewickelt. Der Ofen ist durch Schlackwolle vor Wärmeverlusten geschützt. Die Heizleistung des Ofens wird optisch-elektronisch geregelt (Lit.11,6). Die Temperatur des auf die Heizwicklung aufgekiteten Regelthermoelementes schwankt um weniger als $0,1^{\circ}\text{C}$.

Der Thermostat im Inneren des Ofens besteht aus einem Metallhohlzylinder, in dessen Wand sich Bohrungen für 4 Regelthermoelemente und 8 Differentialthermoelemente befinden. Außen ist eine Kanthaldraht-Heizwicklung bifilar um diesen Zylinder gewickelt. Die Heizleistung des Thermostaten wird mittels der Thermospannung der Regelthermoelemente optisch-elektronisch geregelt (Lit.6,12). Durch diese Ineinanderschachtelung zweier Regler erreichten wir, daß die Temperatur im Inneren des Thermostaten auf $\pm 0,002^{\circ}\text{C}$ konstant gehalten wird.

Das Kalorimeter steht zentrisch im Inneren des Thermostaten auf Keramikstiften. Die Wand des Kalorimeters enthält 8 Bohrungen für die Differentialthermoelemente und eine Bohrung für eine Zusatzheizung, um das Kalorimeter nach dem Einbau einer Probe schnell an die Meßtemperatur hinzuheizen. Das Kalorimeter ist ein oben offener Hohlzylinder aus Aluminiumbronze.

Wir beobachten die Temperaturänderung des Kalorimeters gegen die feste Temperatur des Thermostaten mit dem achtfachen Ni-CrNi Differentialthermoelement. Die Thermospannung wird mit einem Diesselhorst-Kompensator kompensiert und der unkompenzierte Rest an einem Multiflex-Galvanometer MG1 abgelesen.

Die Kaltstellen werden von einer ständig gerührten Eis-Wasser-Mischung auf 0°C gehalten.

Die Apparatur steht in einem Gestell aus Winkeleisen; alle Thermoelemente und Heizungszuleitungen sind von unten eingeführt. So sind sie bei Reparaturen und Kontrollen leicht erreichbar und stören nicht beim Ein- und Ausbau der Proben, der von oben erfolgt.

Ein System von Strahlenschutzblechen im Inneren des Ofens verhindert Wärmeabstrahlung nach oben und unten, so daß die Wärme im wesentlichen radial abfließt.

Die Apparatur gestattet es, Wärmetönungen über 50 J auf 2 %, Wärmetönungen zwischen 20 und 50 J auf 5 % und Wärmetönungen unter 20 J auf 10 % genau zu messen.

III. Die Meßmethode

1. Die Eichung

Ein wichtiges Kriterium für die Brauchbarkeit eines Kalorimeters ist die Reproduzierbarkeit der Eichmessungen. In unserem Kalorimeter ist die Reproduzierbarkeit sehr gut, die Wasserwerte (vgl.S.17) streuen nur um 1 %.

Zur Bestimmung des Wasserwertes erzeugen wir im Innern unserer Proben eine genau gemessene elektrische Energie. Zur Erzeugung dieser Wärmemenge wird eine Drahtspirale im Innern einer Glasspirale in die Probe eingeführt. Strom und Spannung der Heizleistung werden mit empfindlichen Zeigerinstrumenten (Wartmann und Braun, Güteklasse 0,1) gemessen, die Einschalt-dauer der Heizleistung wird elektrisch gestoppt. Die Genauig-keit der Stoppuhr wird in regelmäßigen Abständen anhand der Normaluhr unseres Institutes überprüft.

An der Heizleistung muß eine Korrektur für die Zuleitungs-widerstände der Potentialdrähte angebracht werden, die zwischen 1 und 2 % der Heizleistung ausmacht. Außerdem mußten wir noch 2 kleine Korrekturen am Wasserwert anbringen. Die eine berück-sichtigt die in der Zuleitung der Eichheizung entwickelte Wär-memenge, soweit diese im Kalorimeter entwickelt wurde (8), die andere berücksichtigt, daß beim Messen eine etwas größere Glasmenge im Innern des Kalorimeters ist als beim Eichen. Diese beiden Korrekturen machen zusammen etwa 0,8 % aus.

Den zeitlichen Ablauf der Erzeugung der Eichwärme paßten wir dem Mischvorgang möglichst weitgehend an. Es zeigte sich allerdings, daß der Wasserwert vom zeitlichen Verlauf der Wärmeerzeugung in weiten Grenzen unabhängig ist.

Zur Bestimmung der Wasserwerte verwandten wir in jedem System eine alkalimetallarme und eine alkalimetallreiche Legie-rung. Wir konnten aber in keinem System eine Abhängigkeit des Wasserwertes von der Zusammensetzung der Probe feststellen. Dies liegt daran, daß der Unterschied des Wärmeinhalts der ver-schiedenen Proben vernachlässigbar klein ist gegen den Wärme-inhalt von Kalorimeter und Probe.

Nur bei den Quecksilbersystemen mußten wir wegen des hohen Dampfdruckes des Quecksilbers Rose'sches Metall ($\text{Sn}+\text{Sb}+\text{Bi}$) als Eichmetall verwenden. Wie P.Scheidt (Lit.13) nachgewiesen hat, liegt der daraus resultierende Fehler unter 0,3 %.

Die verwendeten Wasserwerte wurden als Mittel aus etwa 10 Einzelmessungen bestimmt.

2. Messung der Mischungswärmen

Das Reaktionsgefäß mit den beiden Reaktionspartnern befand sich in einem Oxydationsschutzrohr aus Glas (Lit.3,14). Das Oxydationsschutzrohr wurde vor dem Einbau in die Apparatur ausgepumpt und mit Argon gefüllt. Das Argon war vorher durch ein Natrium-Kalium-Eutektikum geleitet worden, um auch die letzten Spuren von Sauerstoff zu entfernen. Im Oxydationsschutzrohr herrschte während der Messungen ein kleiner Argonüberdruck, um Eindringen von Sauerstoff zu verhindern.

Das Oxydationsschutzrohr sollte außerdem verhindern, daß, falls ein Reaktionstiegel zerbricht, die Alkalilegierung in das Kalorimeter läuft.

Wir verwendeten zwei Arten von Reaktionsgefäßen, beide aus Jenaer Glas. Normalerweise befand sich das Alkalimetall in einem Tiegel, und der zweite Partner war in einem Schüsselchen, das in den Tiegel eingehängt war (Lit.3,14). Nur bei den Quecksilbersystemen mußten wir Reaktionsgefäße verwenden, an die die Schüsselchen angeblasen waren (Lit.13). Das Quecksilber wurde in den unteren Teil des Tiegels eingeschmolzen, und das Alkalimetall befand sich im oberen Einsatz (vgl.S.43 u.S.62).

In beiden Fällen wurde die Reaktion eingeleitet, indem mit dem Glasrührer der obere Einsatz durchstoßen wurde, so daß die beiden Metalle zusammenfließen konnten. Die Legierung wurde während der Dauer der Beobachtung häufig gerührt, um eine Entmischung sicher zu verhindern.

Der Rührer trug ein Strahlenschutzblechsystem, um Wärmeabstrahlung nach oben zu verhindern.

3. Behandlung der Alkalimetalle

Zum Zurechtschneiden und Abwiegen der Metalle verwendeten wir eine Dry-box. Diese bestand im wesentlichen aus einem Kasten aus Kunststoff mit den Abmessungen 1000x800x450 mm³. Die vordere Wand war aus Plexiglas und enthielt zwei Öffnungen. Diese waren mit Gummihandschuhen so verschlossen, daß wir mit diesen Handschuhen im Innern der Dry-box hantieren konnten, ohne daß von außen Luft in die Box gelangen konnte.

Vor Beginn der Messungen wurde einige Tage Stickstoff durch die Dry-box geblasen, so daß bei Beginn der Messungen praktisch kein Sauerstoff mehr in der Dry-box war. Die Dry-box blieb mit einem geringen Überdruck an die Stickstoffflasche angeschlossen. Das ersparte uns eine Schleuse, denn in den kurzen Öffnungszeiten zum Ein- und Ausbau der Proben und Geräte drang wegen des Überdruckes in der Box praktisch keine Luft in die Box. Die Atmosphäre in der Box wurde durch häufig erneuertes Phosphorpentoxyd trocken gehalten.

Im Innern der Dry-box wurde das Alkalimetall der Vorratsflasche entnommen, mit einem Messer von der Oxydschicht, anhaftendem Petroleum und anderen oberflächlichen Verunreinigungen befreit und in passende Stücke geschnitten. Mit einer Apothekerhandwaage wurde das Alkalimetall grob gewogen und in die Reaktionstiegel gefüllt. Die Reaktionstiegel waren schon vorher mit Deckeln auf einer Analysenwaage außerhalb der Dry-box gewogen worden. Die Tiegel mit dem Alkalimetall wurden nun mit den Deckeln luftdicht verschlossen und noch einmal mit der Analysenwaage gewogen. Das Gewicht des Alkalimetalls ergab sich so als Differenz zweier Wägungen mit einer Genauigkeit von $\pm 1\text{mg}$.

Der zweite Partner wurde in üblicher Weise mit der Analysenwaage abgewogen.

Die beiden Reaktionspartner wurden nach der Wägung wieder in die Dry-box eingeführt und dort in das Oxydationsschutzrohr eingebaut. Der Rührer wurde in das Oxydationsschutzrohr eingeführt und das Rohr mit einem Stopfen dicht verschlossen. Das Ende des Rührers wurde luftdicht aus dem Rohr herausgeführt

und der Anschluß zum Auspumpen des Rohres und Einlassen des Argons wurde mit einem Glashahn verschlossen. So konnten wir das Oxydationsschutzrohr mit den beiden Reaktionspartnern aus der Dry-box herausnehmen und im Laboratorium solange aufbewahren, bis es an die Pumpe angeschlossen werden konnte, ohne daß Sauerstoff oder Feuchtigkeit in das Schutzrohr gelangen konnten.

4. Reinheit der verwendeten Alkalimetalle

Für die Messungen der Natriumsysteme verwendeten wir Na, geliefert von der Firma Riedel de Haen. Um zu kontrollieren, inwieweit unsere Ergebnisse von Verunreinigungen des Natriums abhängen, machten wir in jedem System Kontrollmessungen mit Na p.A., ebenfalls von der Firma Riedel de Haen.

Für die Messungen in den Kaliumsystemen verwendeten wir Kalium von der Firma Riedel de Haen. Leider war uns keine Analyse des verwendeten Kaliums bekannt. Kalium p.A. ist unseres Wissens nicht im Handel, so daß wir kein reineres Kalium verwenden konnten.

5. Die Auswertung

Die Auswertung der beobachteten Temperatur-Zeit-Kurven wurde von uns nach drei verschiedenen Verfahren vorgenommen.

In den ersten beiden Verfahren gehen wir von der Kalorimetergleichung aus:

$$L dz = K(T_k - T_t)dz + WdT_k$$

In dieser Gleichung bedeuten Ldz die von der Leistung L in der Zeit dz erzeugte Wärmemenge in Wattsekunden, K die Austauschkonstante, die den Wärmeaustausch zwischen Thermostaten und Kalorimeter in Watt/Grad Sekunde angibt, T_k die Temperatur des Kalorimeters und dT_k die Änderung der Kalorimetertemperatur, T_t die Temperatur des Thermostaten und W den Wasserwert, das ist die Wärmemenge, die bei adiabatischer Zufuhr die Temperatur des Kalorimeters um 1°C erhöht.

Wir integrieren diese Gleichung nach der Zeit dz :

$$\int_0^z L dz = K \int_0^z (T_K - T_t) dz + W \int_0^z \frac{dT_K}{dz} dz = \mathcal{Q} W$$

$\mathcal{Q}$ bedeutet die Temperaturerhöhung, die das Kalorimeter erfahren würde, wenn es keinen Wärmeaustausch mit seiner Umgebung erfahren würde.

Die untere Integrationsgrenze $z = 0$ muß so gewählt werden, daß sich das Kalorimeter im Gleichgewicht mit dem Thermostaten befindet, also $T_K = \text{const.}$

$\int_0^z L dz$ stellt die in der Zeit von 0 bis z im Kalorimeter entwickelte Wärme dar. Nun ist L eine Funktion der Zeit, für die vor dem Einleiten der Reaktion bzw. Einschalten der Eichheizung und nach einer Zeit z_1 $L = 0$ gilt. Da durch die Mischungswärme bzw. die Eichwärme der Reaktionstiegel und sein Inhalt stark überhitzt werden, ist z_1 die Summe der Zeit, in der die Mischungs- bzw. Eichwärme erzeugt wird, und der Zeit, die zum Ausgleich der Temperatur des Reaktionstiegels und des Kalorimeters erforderlich ist. Das heißt, solange wegen der Überhitzung des Reaktionstiegels Wärme vom Reaktionstiegel zum Kalorimeter fließt, wird im Sinne der Kalorimetergleichung im Kalorimeter Wärme erzeugt.

Solange im eben definierten Sinne im Kalorimeter Wärme erzeugt wird, dauert die sogenannte Hauptperiode; sobald die Temperaturen von Kalorimeter und Thermostat ausgeglichen sind, beginnt die sogenannte Nachperiode. Von außen ist der Beginn der Nachperiode daran zu erkennen, daß in der Nachperiode das Newton'sche exponentielle Abkühlungsgesetz gilt. Sobald also die beobachtete Temperatur-Zeit-Kurve exponentiell verläuft, hat die Nachperiode begonnen, ist $z > z_1$.

Betrachten wir noch einmal den Ausdruck für die im Kalorimeter entwickelte Wärmemenge, so sieht man, daß das Integral nicht mehr von der oberen Integrationsgrenze z abhängt, wenn $z > z_1$. Daraus folgt, daß auch die rechte Seite nicht mehr von z abhängen kann.

Das erste Auswerteverfahren:

Dieses erste Auswerteverfahren ist zugleich das normale. Wir integrieren die Kalorimetergleichung von 0 bis z_1 . Die Größe $\frac{1}{W}$ zerfällt dann in zwei Terme: der erste Term $K \int_0^{z_1} (T_k - T_t) dz$ wird nach der Trapezregel numerisch integriert; der zweite Term $W \int_0^{z_1} \frac{dT_k}{dz} dz$ stellt einfach die Temperaturerhöhung des Kalorimeters zur Zeit z_1 gegenüber der Temperatur vor Beginn des Versuchs dar und ist direkt der gemessenen Temperatur-Zeit-Kurve zu entnehmen. Anstelle der Austauschkonstanten K verwendeten wir die Abkühlungskonstante k für die numerische Auswertung.

$$k = \frac{K}{W} z_p$$

z_p ist die Ableseperiode, in unserem Falle 50 sec.

Der Wasserwert W ergibt sich aus den Eichmessungen (vgl.S.12) bei denen eine bekannte Wärmemenge Q im Kalorimeter erzeugt wird.

$$W = \frac{Q}{\Delta T}$$

Ausführliche Angaben über dieses Auswerteverfahren, z.T. mit numerischen Beispielen, sind in den Arbeiten (Lit.8,9,12,13, 14,15) enthalten.

Zu bemerken wäre noch, daß wir die Abkühlungskonstante k, die wir aus $k = \ln T_{k(n)} - \ln T_{k(n+1)}$ berechneten ($T_{k(n)}$, $T_{k(n+1)}$ Kalorimetertemperatur zur Zeit $z = n$ und $z = n+1$), aus sämtlichen Messungen, die innerhalb eines Systems gemacht wurden, mitteln mußten. Da unsere Apparatur eine große Abkühlungskonstante hat, ließen nämlich kleine Abweichungen der Thermostatentemperatur von der Solltemperatur die k-Werte bis zu 10 % streuen (vgl.Lit.8). Die Abkühlungskonstante ist aber eine Apparatekonstante, die nur von der Meßtemperatur und der Füllung des Kalorimeters abhängt. Daher ist die Ausmittlung der Streufehler innerhalb eines Systems zulässig.

Das zweite Auswerteverfahren:

Es gibt Fälle, in denen sich, offenbar aus chemisch-mechanischen Gründen, keine exponentielle Abkühlung einstellte. (Verspritztes Metall einer Komponente tropfte ganz langsam in den Reaktionsraum zurück und erzeugte immer wieder kleine Wärmemengen, vgl. S.56 u. S.62) In diesem Falle beobachteten wir die Kalorimetertemperatur so lange, bis sie wieder sehr nahe an der Ausgangstemperatur war. Im Unterschied zum ersten Verfahren wählten wir eine möglichst hohe obere Integrationsgrenze. Der erste Term der integrierten Kalorimetergleichung wird dann sehr groß gegen den zweiten, der nur noch eine Korrektur darstellt, die in unserem Fall nie mehr als 10 % des Δ -Wertes ausmachte. Für die numerische Auswertung mußten wir in diesen Fällen die Austauschkonstante K und den Wasserwert W verwenden. (Es stellte sich kein konstanter Wert für k ein). Im übrigen wurden die beiden Integrale wie beim ersten Verfahren ausge-rechnet.

F.E.Wittig und W.Schilling (Lit.16) bezeichnen dieses Auswerteverfahren als quasi-isotherm.

Den Wasserwert bestimmten wir wie beim ersten Auswerteverfahren. K bestimmten wir aus dem Wasserwert und der bei den Eichmessungen beobachteten Abkühlungskonstanten sowie der Ableseperiode z_p :

$$K = \frac{kW}{z_p}$$

Das dritte Auswerteverfahren:

Bei sehr kleinen Wärmetönungen lassen sich die ersten beiden Auswerteverfahren nicht mehr anwenden. Die untere Grenze der Anwendbarkeit der beiden ersten Auswerteverfahren liegt etwa bei 20 J. Bei kleineren Wärmetönungen verwendeten wir die sogenannte Temperatursprung-Auswertung.

In diesen Fällen behandelten wir das Kalorimeter wie ein ballistisches Stoßgalvanometer. Denn bei so kleinen Wärmetönungen ist der Maximalwert der Kalorimetertemperatur proportional der erzeugten Wärmemenge. Allerdings hat diese Methode einen wesentlich größeren Fehler von etwa 10 %.

Die Eichung erfolgt ähnlich wie bei den ersten beiden Verfahren. Im Kalorimeter wird eine bekannte Wärmemenge Q erzeugt. Q wird durch die beobachtete maximale Temperaturerhöhung dividiert. Dabei ist zu beachten, daß die Eichwärme in möglichst kurzer Zeit entwickelt werden muß, um den Eichverlauf möglichst genau der Messung anzupassen. Denn bei dieser Art der Auswertung ist der Eichfaktor nicht mehr unabhängig vom zeitlichen Verlauf der Wärmeerzeugung. Wir setzten die Zeit, in der die Mischungswärme frei wird, mit einigen Sekunden an und erzeugten die Eichwärme in 10 Sekunden.

Dieses Auswerteverfahren wendeten wir nur für drei Randpunkte im System Na-Cd an. Bei diesen Punkten kam es uns in erster Linie auf das Vorzeichen der sehr kleinen Mischungswärmen an und erst in zweiter Linie auf den genauen absoluten Wert. In den übrigen Systemen wurden auch bei allen Randpunkten mehr als 20 J frei.

IV. Fehlerbetrachtung

Wie in (Lit.8) gezeigt wurde, hat die Apparatur eine Genauigkeit von 2 % für Wärmetönungen über 50 J; der Fehler erhöht sich auf 5 % für Wärmetönungen zwischen 20 und 50 J und erreicht 10 % für Wärmetönungen unter 20 J.

Wir wollen uns in diesem Kapitel nicht noch einmal ausführlich mit dieser Fehlerrechnung der Apparatur beschäftigen, zumal diese durch die Ergebnisse der Fehlerrechnung analog gebauter Apparaturen (Lit.9,15) bestätigt wird, sondern das Ergebnis der Arbeit (Lit.8) einfach übernehmen.

Es soll aber untersucht werden, welche Fehler zusätzlich zu diesem Apparaturfehler auftreten. Es kann sich um Wägefehler, Fehler durch Oxydationswärme und Fehler durch Verunreinigung der Komponenten handeln. Wir wollen im folgenden zeigen, daß wir alle diese Fehler so klein halten können, daß sie den Meßfehler nur unwesentlich beeinflussen.

1. Wägefehler

Wir verwendeten eine Analysenwaage, die eine Genauigkeit von 0,5 mg hat. Bei den Wägungen der Alkalimetalle und des Quecksilbers geht dieser Fehler doppelt ein, da das Gewicht dieser Metalle als Differenz zweier Wägungen bestimmt wurde. Dieser Fehler beträgt bei einem Probengewicht von 100 mg 1 %. 100 mg entsprechen bei Na und einer Gesamteinwaage von 0,15 g-At. einem Punkt mit der Zusammensetzung 3 % Na und 97 % des zweiten Partners. Daner macht dieser Fehler bei Punkten mit mehr als 10 % Na weniger als 0,3 % aus.

Für die Kaliumsysteme ist der Wägefehler wegen des größeren Atomgewichts des Kaliums nur etwa halb so groß. Für die übrigen Metalle ist dieser Fehler wegen der wesentlich höheren Atomgewichte dieser Metalle fast um eine Größenordnung kleiner.

Diese Überlegung stimmt mit unserer Erfahrung überein, daß in allen Systemen die Randpunkte stärker streuen. Für die anderen Punkte ist der Wägefehler aber zu vernachlässigen.

2. Fehler durch Oxydationswärmen

Wenn unsere Ergebnisse durch Oxydationswärmen verfälscht wurden, so kann man als sicher annehmen, daß wegen der größeren Affinität zum Sauerstoff das Alkalimetall oxydiert wird.

Die Oxydation kann man nach der Herkunft des Sauerstoffs in eine "äußere" Oxydation mit in der Atmosphäre enthaltenem Sauerstoff und eine "innere" Oxydation mit im zweiten Partner gelöstem Sauerstoff einteilen.

Die äußere Oxydation kann man an der Gleichgewichtstemperatur des Kalorimeters vor der Messung (in der Vorperiode), an zu kleinen Abkühlungskonstanten in der Nachperiode und an der Streuung der Meßpunkte erkennen.

Im wesentlichen gibt es zwei Ursachen, durch die die Atmosphäre im Oxydationsschutzrohr sauerstoffhaltig werden kann: Entweder enthält das Argon noch zuviel Sauerstoff, oder an den Wänden der Tiegel oder an der Oberfläche des zweiten Partners adsorbierter Sauerstoff wird bei der Meßtemperatur ausgeheizt.

Die Gleichgewichtstemperatur des Kalorimeters stellt sich von Versuch zu Versuch etwas anders ein. Dies ist vermutlich in erster Linie durch unterschiedliche Raumtemperatur bedingt. Die Abweichung von einer mittleren Nullage beträgt aber nie mehr als je nach der Meßtemperatur 10 bis 15 μV . Wir nehmen an, daß diese obere Grenze der Abweichung der Nullage von einer mittleren Nullage die untere Grenze der Nachweisbarkeit einer Oxydation in der Vorperiode ist. Ferner nehmen wir für die Abschätzung der eventuellen Wärmeerzeugung durch Oxydation an, daß die so für die Vorperiode nachgewiesene Oxydation in der Hauptperiode gleich groß ist. Das ist sicher eine obere Grenze, denn erstens ist die Konzentration des Alkalimetalls nach der Vermischung der beiden Komponenten an der Oberfläche kleiner, zweitens muß die Sauerstoffkonzentration im Oxydationsschutzrohr mit der Oxydation abnehmen und drittens werden wir für die Nachperiode einen empfindlicheren Nachweis führen können.

In der folgenden kleinen Tabelle haben wir für drei verschiedene Meßtemperaturen T die Austauschkonstante K, die zulässige Abweichung D der Gleichgewichtstemperatur des Kalorimeters von der Mittellage und die hierdurch angezeigte Wärmeerzeugung W in J/sec angegeben. In der letzten Spalte haben wir den Fehler Δ , der sich ergibt, wenn die Wärmeerzeugung W während der ganzen Messung gleich hoch ist, in J angegeben.

T	K	D	W	Δ
110	0,00086	15	0,026	26 J
280	0,00144	12	0,034	24 J
500	0,00326	10	0,066	33 J

Eine Oxydation muß sich in der Nachperiode durch eine zu kleine Abkühlungskonstante verraten. Wie wir auf S.17 bereits berichtet haben, streut die Abkühlungskonstante normalerweise bis zu 10 %. Wir wollen wieder die Abweichung der Abkühlungskonstanten um 10 % als untere Nachweisgrenze einer Oxydation betrachten. In der folgenden Tabelle haben wir wieder für drei Temperaturen die Austauschkonstante K, die größte zulässige Abweichung D der Austauschkonstanten von ihrem Mittelwert (die Austauschkonstante ist unter den vorliegenden Bedingungen der Abkühlungskonstanten streng proportional), die hierdurch nachgewiesene Wärmeerzeugung W und den Fehler Δ , der unter der Voraussetzung errechnet wurde, daß die Oxydation in der Hauptperiode ebenso stark wie in der Nachperiode ist, angegeben.

T	K	D	W	Δ
110	0,00086	0,0001	0,01	10 J
280	0,00144	0,00015	0,015	10 J
500	0,00326	0,0003	0,03	15 J

Wir können sagen, daß der Fehler durch äußere Oxydation sicher unter dem geometrischen Mittel der beiden oben errechneten Werte liegt, wenn in Vor- und Nachperiode keine Oxydation nachzuweisen ist. Es ergibt sich also für die Temperatur T ein Δ_m , das mit den beiden diskutierten Methoden nicht mehr nachgewiesen werden kann.

T	Δ_m
110	16
280	16
500	22

Ein weiterer Hinweis auf eine äußere Oxydation ist die Streuung der Meßpunkte in einem System. Wie wir auf S.20 bereits angegeben haben, rechnen wir mit einer Streuung von 2 % auf Grund der Apparaturfehler. Nun sind die Ursachen der äußeren Oxydation keineswegs reproduzierbar. Die oben errechneten Wärmemengen, die die untere Nachweisgrenze einer Oxydation darstellen, betragen zwischen 1 und 10 % der gemessenen Wärmetönungen. Infolgedessen müßten, wenn äußere Oxydation vorliegt, unsere Meßpunkte bis zu 7 % streuen. Da aber die Streuung unserer Meßpunkte nicht größer als 2,5 % ist, glauben wir, daß der Fehler durch äußere Oxydation wesentlich unter dem nachweisbaren Fehler liegt und weniger als 1 % ausmacht.

Schwieriger ist der Nachweis der inneren Oxydation. Diese würde durch im zweiten Partner gelösten Sauerstoff verursacht. Um auch die durch innere Oxydation eventuell erzeugte Wärme nachweisen zu können, haben wir in möglichst vielen Systemen intermediäre Messungen durchgeführt. Dieser Nachweis beruht auf der Überlegung, daß der zweite Partner sicher nicht sehr viel Sauerstoff enthält. Daher wird sich der Sauerstoff schon bei einer Legierung, die sehr wenig Alkalimetall enthält, völlig mit dem Alkalimetall verbunden haben. Gibt man zu dieser Legierung noch einmal Alkalimetall, so wird man also beim zweiten Mischungsvorgang die reine, nicht durch innere Oxydationswärme verfälschte Mischungswärme beobachten. Natürlich beobachtet man nur den Unterschied zwischen den der Konzentration der alkaliarmen und den der Konzentration der alkalireichen Legierung entsprechenden Mischungswärmen.

Bei der Beurteilung dieser intermediären Punkte darf man nicht vergessen, daß diese Punkte von vornherein mit einem größeren Fehler behaftet sind als die direkten Messungen. Das liegt hauptsächlich daran, daß Apparatur- und Wägefehler zweimal eingehen; außerdem ist die Konzentration der Ausgangslegierung nicht ganz genau bekannt. Denn wir können immer nur einen Teil der alkaliarmen Legierung verwenden und sind wegen der eutektischen Erstarrung nicht ganz sicher, ob die Probe homogen ist. Daher erwarteten wir Streuungen der intermediären Messungen bis zu 10 %. Da wir in keinem System eine systemati-

sche Abweichung der intermediären Punkte von den direkt gemessenen nach positiven Werten hin beobachteten, glauben wir, daß unsere Messungen nicht durch innere Oxydation verfälscht wurden.

Leider war es uns in einigen Systemen nicht möglich, intermediäre Messungen durchzuführen (die Begründung hiefür ist bei der Besprechung der Meßergebnisse der betreffenden Systeme im nächsten Abschnitt angegeben). In diesen Systemen konnten wir nur einen Analogieschluß ziehen, glauben aber, daß auch in diesen Systemen unsere Ergebnisse nicht durch innere Oxydation verfälscht wurden.

Zusammenfassend können wir sagen, daß wir glauben, daß - nachdem alle Prüfungen auf Oxydation negativ ausgefallen sind - unsere Ergebnisse höchstens um 1 % durch Oxydationswärmen verfälscht wurden.

3. Fehler durch Verunreinigungen der Metalle

Um den Einfluß etwaiger Verunreinigungen des Natriums auf unsere Meßergebnisse abschätzen zu können, verwendeten wir in jedem System Natrium zweier Reinheitsgrade, Na und Na p.A., beide von der Firma Riedel de Haen. Da die Mischungswärmen, die mit diesen beiden Natriumsorten gemessen wurden, in keinem System systematisch voneinander abweichen, schließen wir, daß unsere Messungen nicht durch Verunreinigungen des Natriums verfälscht wurden.

Kalium stand uns leider nur in einer Reinheit zur Verfügung, K p.A. ist unseres Wissens nicht im Handel. Daher versuchten wir im System Kalium-Thallium einen intermediären Punkt zur Prüfung auf Unreinheiten des Kaliums (Zugabe von Thallium zu einer kaliumreichen Legierung). Leider ließ sich auf diese Weise kein eindeutiger Schluß auf die Wirkung etwaiger Verunreinigungen des Kaliums ziehen. (Näheres s.S.68) So können wir also nur vermuten, daß analog zu dem Verhalten des Natriums unsere Meßergebnisse auch in den Kaliumsystemen nicht durch Verunreinigungen des Kaliums verfälscht wurden.

Verunreinigungen der anderen Metalle müßten sich bei den intermediären Messungen genau wie Sauerstoff verraten.

Abschließend stellen wir fest, daß wir zu dem Apparaturnur fehler nur einen Oxydationsfehler von höchstens 1 % berücksichtigen müssen. Daher können wir für die von uns gemessenen ξ -Kurven einen mittleren wahrscheinlichen Fehler von 2 % angeben. Dies stimmt mit der Streubreite unserer Meßpunkte sehr gut überein. Einen größeren Fehler müssen wir für die Randpunkte zulassen, wo wir mittlere wahrscheinliche Fehler bis zu 3 % finden.

V. Die gemessenen Mischungswärmen

1. Allgemeines

Wir haben auf kalorimetrischem Wege die Exzessenthalpien H^M bei Bildung von 1 g-At. Legierung bestimmt. Positive Exzessenthalpien entsprechen endothermen, negative exothermen Mischvorgängen.

Nach einem Vorschlag von C. Wagner (Lit.17) verwendeten wir zur Diskussion der Mischungswärmen in den einzelnen Systemen die sogenannten ξ -Funktionen.

$$\xi = H^M/x(1 - x)$$

Die ξ -Kurve einer regulären Mischung ist eine horizontale Gerade im ξ -x-Diagramm, bei einer idealen Mischung hat ξ im ganzen Konzentrationsbereich den Wert 0. Man kann die ξ -Funktion also als Maß der Abweichung der Mischungswärme vom idealen Verhalten auffassen, aber auch als die auf die Zahl der statistischen AB-Bindungen bezogene Mischungswärme.

Wir näherten die ξ -Kurven nach der Methode der kleinsten Quadrate mit geeigneten Funktionen an. Unsere intermediären Meßpunkte wurden bei der Ausgleichsrechnung wegen ihrer größeren Streuung nicht berücksichtigt. Die interpolierten integralen Mischungswärmen erhielten wir durch Multiplikation der ξ -Funktion mit $x(1 - x)$.

Außerdem errechneten wir aus den ξ -Funktionen nach den bekannten thermodynamischen Beziehungen die partiellen Mischungswärmen.

$$H_A^M = H^M - x \frac{dH^M}{dx}$$
$$H_B^M = H^M + (1 - x) \frac{dH^M}{dx}$$

In einigen Systemen konnten wir unsere Ergebnisse mit den Ergebnissen von EMK- oder Dampfdruckmessungen vergleichen. Da bei diesen Messungen zunächst die freie Enthalpie gemessen wird und das Entropieglied der freien Enthalpie aus der Temperaturabhängigkeit der freien Enthalpie bestimmt werden muß, ist das Entropieglied und damit die aus diesen Messungen bestimmte Mischungswärme mit einem ziemlich großen Fehler behaftet.

Außerdem war es in einigen Systemen möglich, die Mischungswärmen für einige Konzentrationen aus der Bildungswärme der festen Legierung und der Schmelzwärme dieser Legierung zu bestimmen. Wie zu erwarten, sind diese Werte aber als Differenzen großer Zahlen nicht sehr genau.

Die Wasserwerte haben wir im Gegensatz zu den Angaben auf S.15 immer in $\text{J}/\mu\text{V}$ angegeben, bezogen auf die Thermospannung der Differentialthermoelemente.

Da wir als Tiegelmateriale Jenaer Glas verwendeten, waren wir auf Temperaturen bis 500°C beschränkt. Wegen der Aggressivität des Natriums waren wir bestrebt, die Meßtemperaturen so niedrig wie möglich zu legen. Wir legten die Meßtemperatur deshalb nur knapp über den höchsten Punkt der Liquiduskurve. Nur wenn der Schmelzpunkt der höchstschmelzenden Verbindung über 500°C lag, mußten wir bis zu dieser Grenze gehen, um den heterogenen Bereich möglichst schmal zu halten.

In den Diagrammen haben wir die bei unserer Meßtemperatur heterogenen Bereiche mit gestrichelten Linien abgegrenzt und mit L + S gekennzeichnet. Innerhalb dieser Bereiche haben wir die Kurven, die außerhalb dieser Bereiche gemessen wurden, mit punktierten Linien verbunden. Dies soll nur die Zusammengehörigkeit der einzelnen Kurventeile veranschaulichen und keine Vermutung über den Verlauf dieser Funktionen innerhalb des heterogenen Bereichs wiedergeben.

2. Bedeutung der im folgenden Kapitel verwendeten Zeichen und Symbole

x g-At. Konzentration des zweiten Partners (des Nicht-Alkalimetalls)

H^M integrale Mischungswärme, bezogen auf 1 g-At. in J

$\overline{H^M}$ interpolierte integrale Mischungswärme pro g-At. in J

$\epsilon_H = H^M - \overline{H^M}$ Abweichung der gemessenen von der interpolierten integralen Mischungswärme in J

$\xi = H^M/x(1-x)$

$\overline{\xi} = \overline{H^M}/x(1-x)$

$\epsilon_\xi = \xi - \overline{\xi}$ Abweichung des gemessenen ξ -Wertes vom errechneten

x' Konzentration des zweiten Partners in der für intermediäre Messungen verwendeten Ausgangslegierung

H_A^M partielle Mischungsenthalpie der Komponente A in J/g-At.

H_B^M partielle Mischungsenthalpie der Komponente B in J/g-At.

3. Die einzelnen Systeme

a. Das System Natrium-Cadmium

Wir führten in diesem System 18 Messungen zwischen 3 und 95 At.% Cadmium bei 400°C durch. Bei der Reaktion wurden im Maximum 4500 J/g-At. entwickelt, und es genügte daher eine Gesamtmenge von 0,33 g-At. beider Partner, um bequem meßbare Wärmetönungen zu erhalten.

Wir verwendeten für unsere Messungen Cadmium in Stangen, geliefert von der Firma Riedel de Haen. Der Wasserwert ergab sich zu 1,236 J/ μ V.

Da der von uns zwischen 10 und 95 % Cadmium gemessene Verlauf der Mischungswärme einen Nulldurchgang bei etwa 7 % erwarten ließ, mußten wir auch bei sehr kleinen Konzentrationen die Mischungswärmen bestimmen, um den Verlauf der Mischungswärme zwischen 0 und 10 % Cadmium genau angeben zu können. Dabei mußten wir unsere Messungen nach der wesentlich ungenaueren Temperatursprungmethode auswerten (vgl.S.18). Eine größere Gesamtmenge beider Reaktionspartner konnten wir leider nicht verwenden, da unsere Tiegel nicht mehr als 0,3 g-At. Natrium faßten. Den größeren Fehler dieser Auswertung nahmen wir in Kauf, denn es kam uns in erster Linie auf das Vorzeichen der Mischungswärme an. Wir fanden, daß die Mischungswärme sicher keinen Vorzeichenwechsel durchläuft, sondern im ganzen Konzentrationsbereich negativ ist. Mit abnehmender Cadmiumkonzentration nähert sie sich asymptotisch der Nulllinie.

Unsere Meßergebnisse sind in Tabelle 1 aufgeführt. Wir glichen die $\int$ -Kurve als Summe einer e-Funktion und einer line-

aren Funktion aus und erhielten folgende Funktionen für die ξ -Kurve und die partiellen und integralen Mischungswärmen:

$$\xi = - 6240 e^{2,06x} + 6240 - 1800x$$

$$H^M = (x^2 - x) 6240 e^{2,06x} + 6240x - 8040x^2 + 1800x^3$$

$$H_{Na}^M = x^2 [(6610 - 12850x) e^{2,06x} + 8040 - 3600x]$$

$$H_{Cd}^M = (1 - x)^2 [-(6240 + 12850x) e^{2,06x} - 3600x + 6240]$$

Unsere Meßpunkte und die ausgeglichenen Kurven sind in Abb.1 u.2 graphisch aufgetragen. Abb.3 zeigt die ausgeglichenen Kurven der ξ -Funktion, der integralen und der partiellen Mischungswärmen. Tab.2 enthält die numerischen, in x äquidistanten Werte der errechneten Funktionen.

Wir haben in diesem System zwei intermediäre Messungen ausgeführt. Die Ergebnisse sind als Anhang der Tab.1 angefügt und in Abb.2 eingetragen. Unter Berücksichtigung der stärkeren Streuung der intermediären Punkte decken sich diese intermediären Werte gut mit unseren direkten Messungen.

Die H^M -Kurve zeigt eine starke Unsymmetrie, die der Unsymmetrie der Bildungswärmen der festen Legierungen nach Lit.18 sehr ähnlich ist. Auffällig ist, daß die partielle Mischungswärme des Cadmiums auch bei $x = 0$ den Wert 0 annimmt.

K.Hauffe (Lit.19) hat in diesem System schon EMK-Messungen vorgenommen, die er aber nur auf partielle Mischungswärmen des Natriums auswerten konnte. Wir haben seine Ergebnisse in Abb.3 eingetragen.

Für uns sind die Ergebnisse der EMK-Messungen von A.F.Alabyschew und A.G.Moratschewskii (Lit.20) interessanter, denn die Autoren konnten ihre Messungen auch auf integrale Mischungswärmen hin auswerten. Ihre Ergebnisse für die integralen Mischungswärmen haben wir in Abb.1, ihre Ergebnisse für die partiellen Mischungswärmen in Abb.3 eingetragen. Sie decken sich zwischen 30 und 100 At.% Cadmium recht gut mit unseren, zeigen allerdings einen Mulldurchgang der Mischungswärme bei 20 % Cadmium, der nach unseren Messungen sicher nicht reell ist. Es

Tabelle 1: Meßergebnisse im System Na-Cd

x_{Cd}	H^M	$\overline{H^M}$	ϵ_H	ξ	$\overline{\xi}$	ϵ_ξ
0,030	- 24	- 13	- 11	- 820	- 440	- 380
0,043	- 27	- 27	0	- 660	- 660	0
0,062	- 44	- 55	11	- 760	- 960	200
0,096	- 122	- 131	9	- 1390	- 1510	120
0,120	- 209	- 204	- 5	- 1980	- 1940	- 40
0,163	- 396	- 380	- 16	- 2900	- 2780	- 120
0,245	- 826	- 840	14	- 4470	- 4540	70
0,309	-1300	-1300	0	- 6100	- 6100	0
0,396	-2020	-2050	30	- 8460	- 8580	120
0,513	-3310	-3160	-150	-13230	-12630	- 600
0,584	-3860	-3790	- 70	-15890	-15600	- 290
0,659	-4430	-4300	-130	-19700	-19200	- 500
0,801	-4490	-4420	- 80	-28200	-27700	- 500
0,849	-4000	-3980	- 20	-31200	-31000	- 200
0,894	-3230	-3280	50	-34100	-34700	600
0,906	-3000	-3040	40	-35200	-35700	500
0,933	-2210	-2380	170	-35400	-38100	2700
0,949	-1653	-1920	267	-34100	-39600	5500

Anhang: Intermediäre Punkte im System Na-Cd

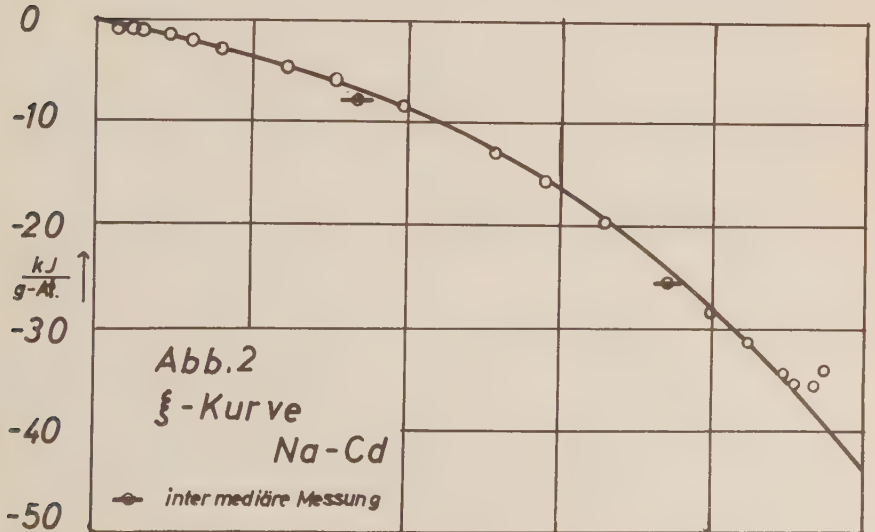
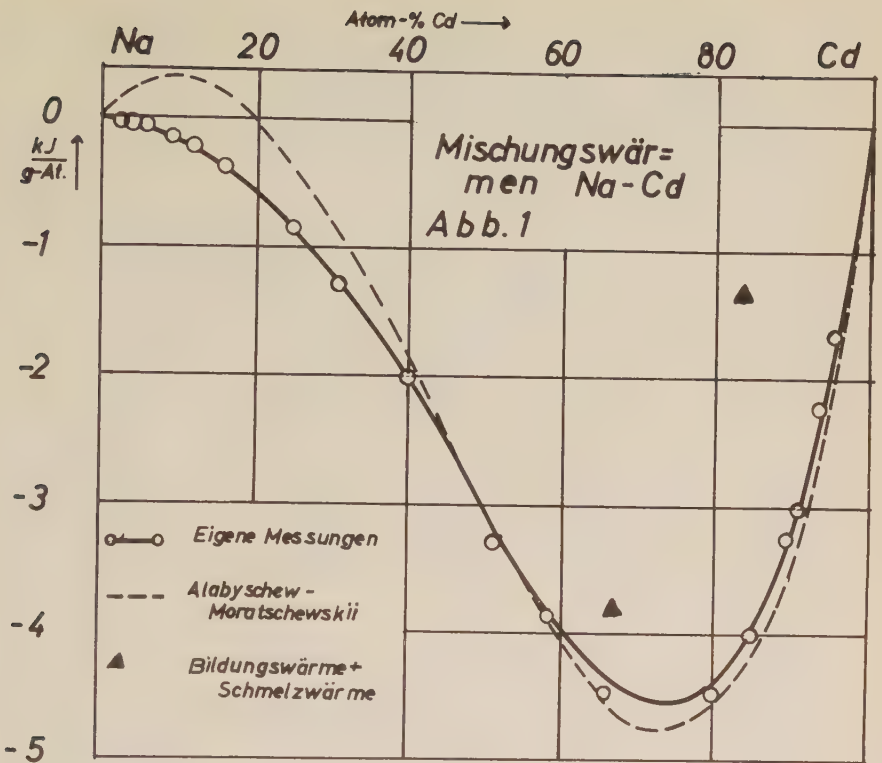
x_{Cd}	ξ	$\overline{\xi}$	x'	zugefügt
0,74	-25800	-25700	0,90	reines Na
0,33	- 8100	- 6400	0,90	reines Na

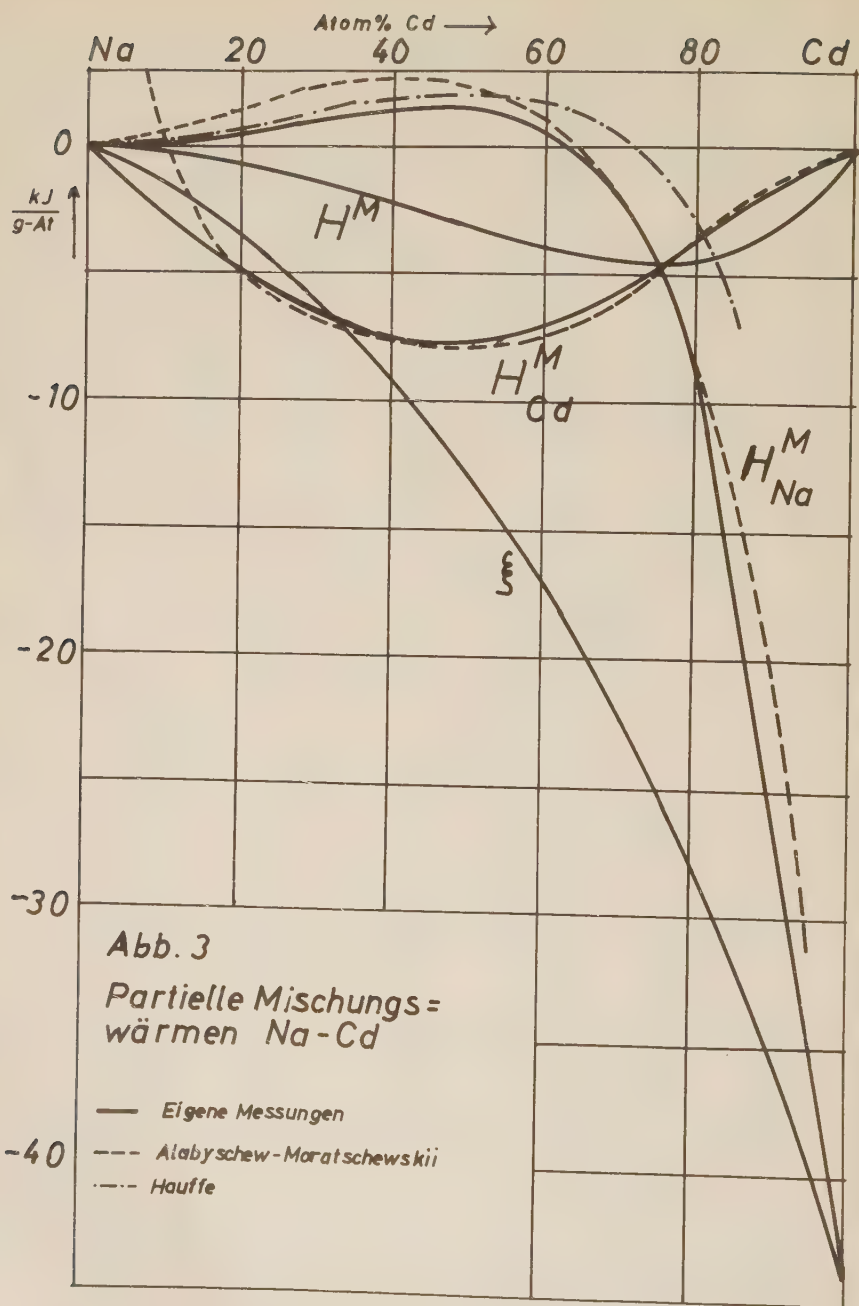
Tabelle 2: Werte-Tabelle Na-Cd

x_{Cd}	H^M	$\overline{\xi}$	H^M_{Cd}	H^M_{Na}
0,0	0	0	0	0
0,1	- 144	- 1605	-3070	128
0,2	- 566	- 3540	-4980	537
0,3	-1220	- 5800	-6240	1130
0,4	-2090	- 8700	-7610	1590
0,5	-3030	-12130	-7750	1680
0,6	-3910	-16310	-7030	756
0,7	-4490	-21400	-5470	- 2230
0,8	-4406	-27650	-3300	- 8920
0,9	-3170	-35220	-1107	-25390
1,0	0	-43500	0	-43500

handelt sich hier wohl um eine ungenaue Bestimmung des Entropiegliedes.

Wir konnten den Wert der Mischungswärme für zwei Zusammensetzungen aus der Bildungswärme der festen Verbindung (entnom-





men aus Lit.18) und der Schmelzwärme (aus der gleichen Quelle) berechnen. Diese beiden Werte sind in Abb.1 als schwarze Dreiecke eingezeichnet. Sie stimmen mit unseren direkten Messungen nicht sehr gut überein, was wohl in erster Linie an der Ungenauigkeit der Schmelzwärmebestimmung liegen dürfte.

b. Das System Natrium-Indium

In diesem System, in dem unseres Wissens noch keine Mischungswärmen bekannt waren, führten wir zwischen 5 und 95 At.% Indium 11 Messungen durch. Als Meßtemperatur wählten wir 500°C, da das Zustandsdiagramm dieses Systems nur unvollkommen bekannt ist. Bei dieser Temperatur waren alle Legierungen flüssig.

Bei der Reaktion wurden im Maximum 8800 J/g-At. frei; daher genügte eine Gesamtmenge von 0,15 g-At. beider Reaktionspartner, um bequem und genau meßbare Wärmetönungen zu erhalten. Wir verwendeten für die Messungen Indium 99,95 %, geliefert von der Firma Th.Schuchhardt, München. Der Wasserwert ergab sich zu 1,17 J/ μ V.

Die Meßergebnisse sind in Tab.3 angegeben. Wir näherten die ξ -Kurve mit zwei Geraden an und erhielten folgende Ergebnisse für die ξ -Kurve und die partiellen und die integralen Mischungswärmen:

$$\left. \begin{aligned}
 \xi &= -17600 - 32500x \\
 H^M &= -17600x - 14900x^2 + 32500x^3 \\
 H_{Na}^M &= x^2 (14900 - 65000x) \\
 H_{In}^M &= (1-x)^2 (-17600 - 65000x)
 \end{aligned} \right\} 0,00 < x < 0,60$$

$$\left. \begin{aligned}
 \xi &= 19600x - 48900 \\
 H^M &= -48900x + 68500x^2 - 19600x^3 \\
 H_{Na}^M &= x^2 (39200x - 68500) \\
 H_{In}^M &= (1-x)^2 (39200x - 48900)
 \end{aligned} \right\} 0,60 < x < 1,00$$

Unsere Meßpunkte und die ausgeglichenen Kurven sind in Abb.4 und Abb.5 graphisch aufgetragen. Abb.6 zeigt die ausgegliche-

Tabelle 3: Meßergebnisse im System Na-In

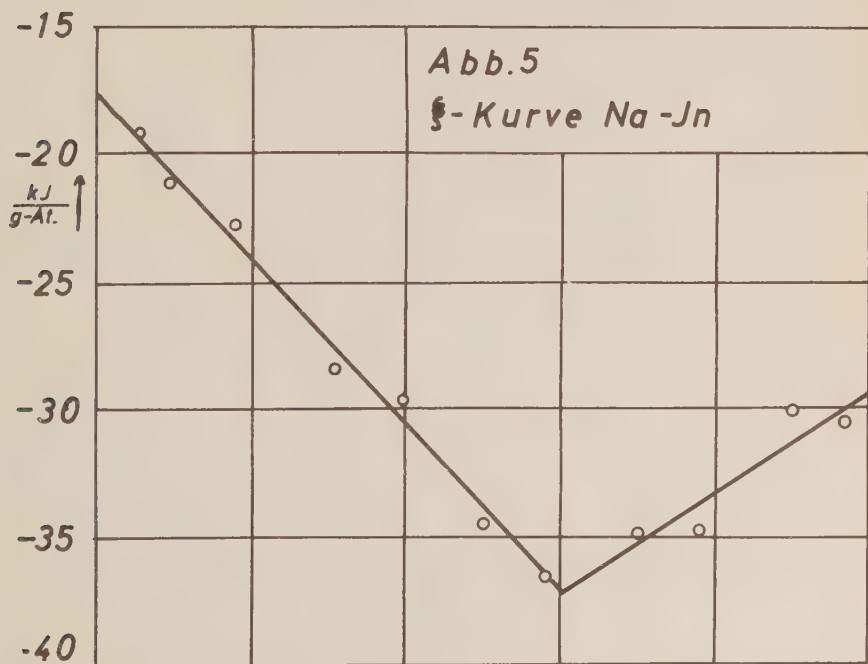
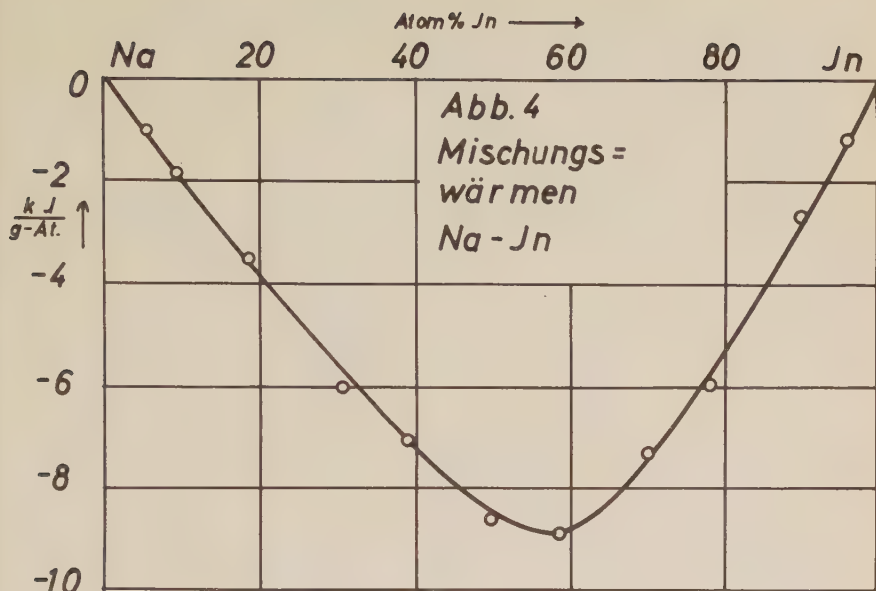
x_{In}	ξ	$\bar{\xi}$	ϵ_j	H^M	$\bar{H}^M$	ϵ_H
0,055	-19300	-19400	100	-1010	-1010	0
0,096	-21200	-20600	- 600	-1850	-1790	- 60
0,187	-22800	-23700	900	-3480	-3610	130
0,308	-28400	-27600	- 800	-6070	-5890	-180
0,392	-29600	-30300	700	-7060	-7220	160
0,501	-34500	-33500	-1000	-8640	-8380	-260
0,581	-36300	-36500	200	-8840	-8880	40
0,702	-34800	-35100	300	-7270	-7340	70
0,778	-34700	-33600	-1100	-5990	-5800	-190
0,903	-30000	-31200	1200	-2630	-2690	60
0,961	-30500	-30100	- 400	-1130	-1120	- 10

Tabelle 4: Werte-Tabelle Na-In

x_{In}	ξ	H^M	H_{Na}^M	H_{In}^M
0,00	-17600	0	0	-17600
0,10	-20900	-1880	80	-19500
0,20	-24100	-3860	80	-19600
0,30	-27400	-5750	- 410	-18200
0,40	-30600	-7340	- 1780	-15700
0,50	-33900	-8470	- 4400	-12500
0,60	-37100	-8900	(- 8670)	(- 8100)
			(-16200)	(- 4060)
0,70	-35200	-7390	-20100	- 1940
0,80	-33200	-5310	-23700	- 700
0,90	-31300	-2820	-26900	- 290
1,00	-29300	0	-29300	0

nen Kurven der ξ -Funktion und der integralen und partiellen Mischungswärmen. Tab.4 enthält die numerischen, in x äquidistanten Werte der errechneten Funktionen.

In diesem System führten wir keine intermediären Messungen durch, da wir wegen des hohen Preises des Indiums die hergestellten Natrium-Indium-Legierungen noch zu einer Aufklärung des Phasendiagrammes verwenden möchten. Wir glauben aber, aus Analogie zu den anderen Natriumsystemen sagen zu können, daß unsere Meßwerte nicht durch innere Oxydation verfälscht wurden.



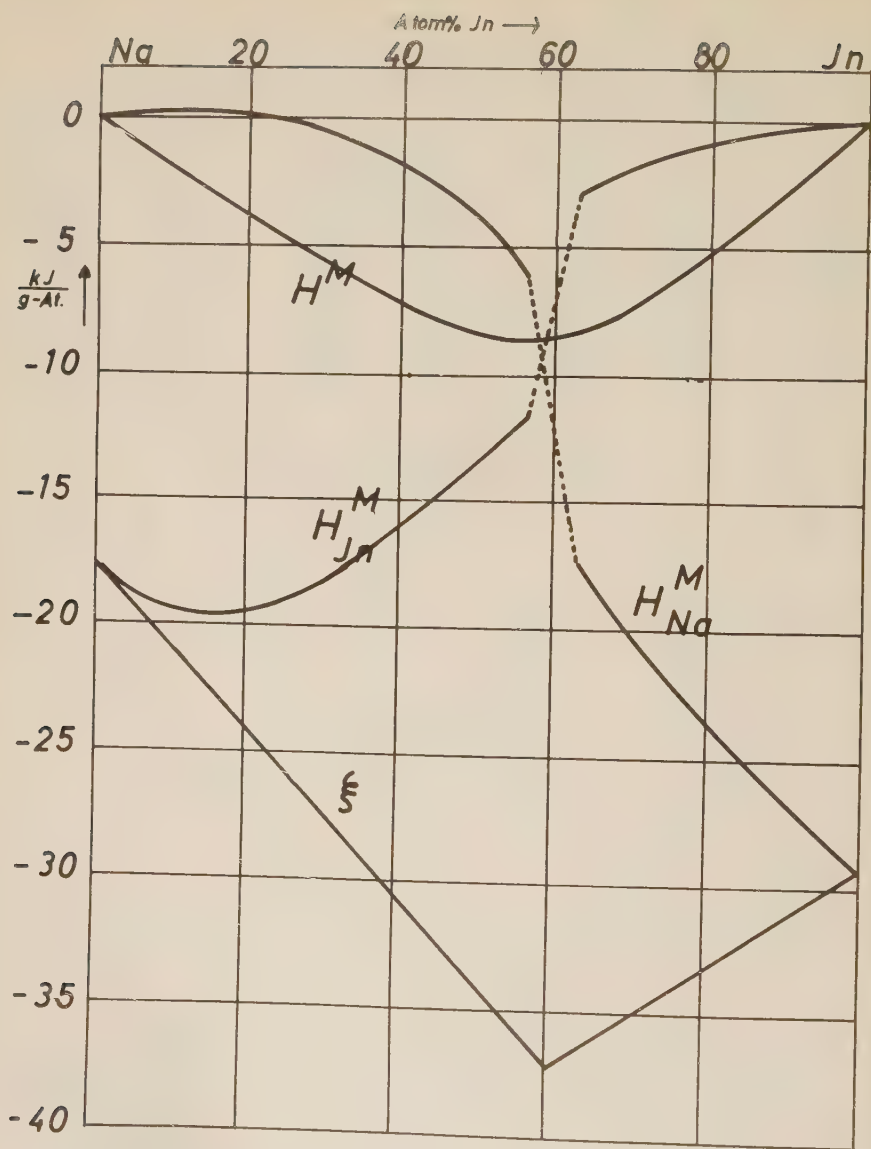


Abb. 6 Partielle Mischungswärmen Na-Jn

c. Das System Natrium-Zinn, die Bildungswärme der Verbindung NaSn

In diesem System führten wir 27 Messungen zwischen 4 und 96 At.% Zinn bei einer Temperatur von 500°C durch. Bei dieser Temperatur ist der Bereich zwischen 43 und 61 At.% Zinn heterogen und die in diesem Bereich gemessenen Mischungswärmen sind für unsere Untersuchung der systematischen Zusammenhänge der Mischungswärmen wertlos. Wir haben diese Messungen aber zur Berechnung der Bildungswärme der Verbindung NaSn bei 500°C verwendet. Da die Wärmetönungen im Maximum 20000 J/g-At. betrugen, genügte eine Gesamtmenge von 0,15 g-At. beider Partner, um bequem und genau meßbare Wärmetönungen zu erhalten. Für die Messungen verwendeten wir Zinn rein in Stangen von der Firma E.Merck. Der Wasserwert ergab sich zu 1,175 J/ μ V.

Die Meßergebnisse sind in Tab.5 angegeben. Wegen der Spitze der ξ -Kurve bei 20 At.% Zinn mußten wir die ξ -Kurve für die Annäherung bei 20 % aufspalten. Wir konnten dann die ξ -Kurve im natriumreichen Teil mit zwei Parabeln annähern. Im natriumarmen Teil näherten wir die ξ -Kurve mit einer Geraden an. Wir erhielten so die folgenden Formeln für ξ und die integralen und partiellen Mischungswärmen:

$$\left. \begin{aligned} \xi &= -71100 + 26100x - 600000x^2 \\ H^M &= -71100x + 97200x^2 - 626000x^3 + 600000x^4 \\ H_{Na}^M &= x^2 (-97200 + 1252000x - 1800000x^2) \\ H_{Sn}^M &= (1-x)^2 (-71100 + 52200x - 1800000x^2) \end{aligned} \right\} 0,00 < x < 0,20$$

$$\left. \begin{aligned} \xi &= -134000 + 320000x - 503500x^2 \\ H^M &= -134000x + 454000x^2 - 823500x^3 + 503500x^4 \\ H_{Na}^M &= x^2 (-454000 + 1647000x - 1510500x^2) \\ H_{Sn}^M &= (1-x)^2 (-134000 + 640000x - 1510500x^2) \end{aligned} \right\} 0,20 < x < 0,43$$

$$\left. \begin{aligned} \xi &= 92000x - 122000 \\ H^M &= -92000x^3 + 214000x^2 - 122000x \\ H_{Na}^M &= x^2 (-214000 + 184000x) \\ H_{Sn}^M &= (1-x)^2 (184000x - 122000) \end{aligned} \right\} 0,61 < x < 1,00$$

Unsere Meßpunkte und die ausgeglichenen Kurven sind in Abb.7 und 8 graphisch aufgetragen. Abb.9 zeigt die ausgeglichene ξ -Funktion und die ausgeglichenen integralen und partiellen Mischungswärmen. Tab.6 enthält die numerischen, in x äquidistanten Werte der errechneten Funktionen.

Wir haben in diesem System zwei intermediäre Messungen durchgeführt. Sie stimmen recht gut mit den direkten Messungen überein. Ihre Ergebnisse sind als Anhang der Tab.5 angefügt und in Abb.8 eingetragen.

In diesem System liegen schon einige Messungen der Mischungswärme vor. R.L.Mc Kisson und L.A.Bromley (Lit.21) haben die Mischungswärme zwischen 10 und 66 At.% Zinn kalorimetrisch bestimmt. Ihre Werte stimmen mit unseren Ergebnissen einigermaßen überein, wenn man die große Streuung ihrer Ergebnisse berücksichtigt.

Ferner gibt es in diesem System EMK-Messungen von Y.K.Delimański und A.Kolotin (Lit.22), K.Hauffe und A.L.Vierck (Lit.23), A.G.Moratschewskii (Lit.24) und A.G.Moratschewskii und M.Ph.Lantratow (Lit.25). R.Hultgren hat in seinen "Selected Values" (Lit.26) die EMK-Messungen von Lit.22,23,24 auf Mischungswärmen bei 500°C hin ausgewertet. Seine Ergebnisse sind in Abb.7 eingetragen. Moratschewskii und Lantratow haben ihre EMK-Messungen auf Mischungswärmen bei 600°C ausgewertet. Wir haben ihre Ergebnisse für die integralen Mischungswärmen in Abb.7 und für die partiellen in Abb.9 eingezeichnet. Die integralen Mischungswärmen, die aus EMK-Messungen berechnet wurden, stimmen mit den Ergebnissen der vorliegenden Untersuchung recht gut überein.

Interessant ist die Spitze der ξ -Kurve bei 20 At.% Zinn (die einem Minimum der Mischungswärme entspricht). Es handelt sich hier sicher nicht um eine Streuung unserer Meßpunkte, denn wir haben die Spitze mit acht Meßpunkten belegt, und die Abweichung der Spitze von der glatt durchgezogenen Kurve ist doppelt so groß wie unsere Streubreite. Auch aus den Messungen von Delimański und Kolotin folgt ein Minimum der Exzessentropie bei den Zusammensetzungen Na_4Sn , Na_3Sn , NaSn . Auf Grund dieser

Messungen gibt auch R.Hultgren ein Minimum der Mischungswärme bei der Zusammensetzung Na_4Sn an, betrachtet dieses Minimum, das aus der Beobachtung kleiner Temperaturabhängigkeiten der EMK errechnet wurde, aber mit großer Vorsicht. Nachdem wir kalorimetrisch ein Minimum der Mischungswärme bei der Zusammensetzung Na_4Sn nachweisen konnten, scheint hier wirklich ein bevorzugtes Atomverhältnis vorzuliegen. Dies ist aus der Valenzelektronenzahl der beiden Partner leicht verständlich, es würde eine stark heteropolare Bindung anzeigen (4 Na-Atome würden ihre Valenzelektronen an ein Sn-Atom abgeben und damit sich und den Sn-Atomen die volle, energetisch bevorzugte Achterschale verschaffen). Auf einen heteropolaren Bindungsanteil deutet auch die Existenz einer festen Phase mit der Zusammensetzung $\text{Na}_{15}\text{Sn}_4$ (Lit.40) hin. Dies ist zwar keine reine Zintl-Phase mehr, aber doch ein Grenzfall einer Zintl-Phase. Die reine Zintl-Phase müßte die Zusammensetzung Na_4Sn aufweisen.

Das Minimum bei der Zusammensetzung Na_3Sn (das bei den Messungen von Y.K.Delimański und A.Kolotin schwächer ausgeprägt ist als das Minimum bei der Zusammensetzung Na_4Sn) konnten wir nicht bestätigen. Bei der Zusammensetzung NaSn konnten wir die Mischungswärme leider nicht bestimmen. Moratšchewskii-Lantratow geben keinerlei Minima der Mischungswärme oder der Exzessentropie an, die auf eine Verbindung Na_4Sn oder Na_3Sn schließen lassen. Wir glauben aber nicht, daß dieses Minimum der Mischungswärmen mit steigender Temperatur verschwindet, sondern schließen uns der Meinung R.Hultgrens an, daß es sehr schwierig ist, so kleine Minima der Mischungswärme aus der kleinen Temperaturabhängigkeit der EMK zuverlässig zu erkennen.

Wir haben aus den vier Meßpunkten innerhalb des heterogenen Bereichs die Bildungswärme der festen Verbindung NaSn bestimmt. Wir erhielten als Mittel aus diesen vier Messungen eine Bildungswärme von 24000 J/g-At. Dies stimmt mit den Werten von O.Kubaschewski und W.Seith (Lit.27), die 25000 J/g-At. durch direkte Vereinigung der Elemente im Kalorimeter gefunden haben, und den Werten von W.Biltz und W.Holverseheidt (Lit.28), die lösungskalorimetrisch einen Wert von 23000 J/g-At. fanden, sehr gut überein.

Tabelle 5: Meßergebnisse im System Na-Sn

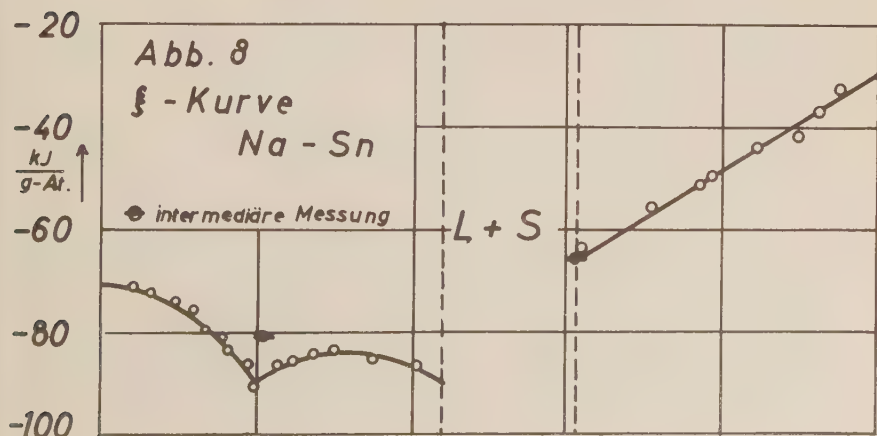
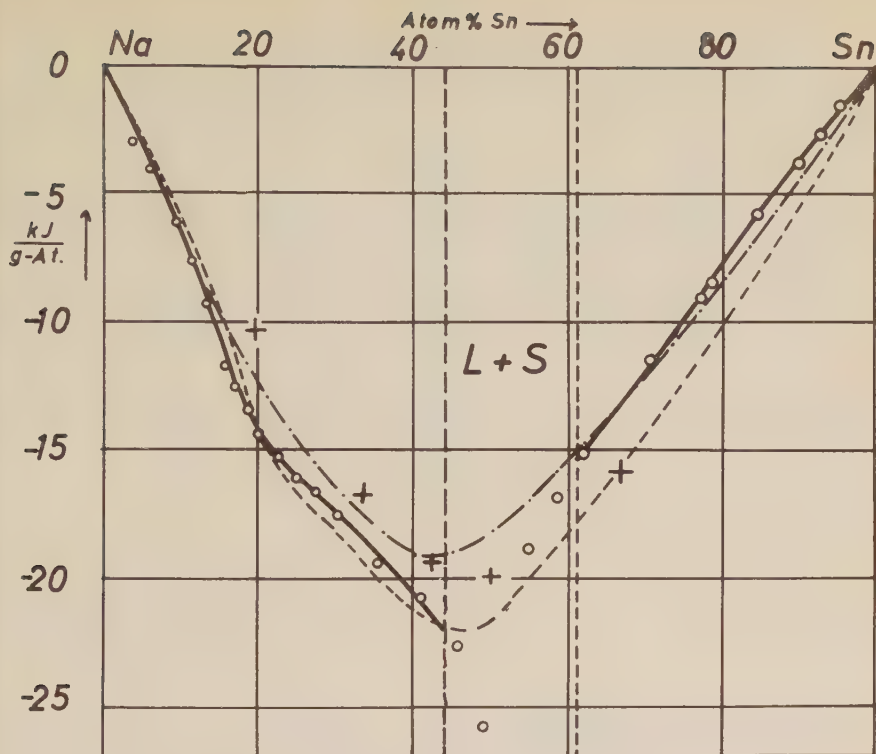
x_{Sn}	H^M	$\overline{H^M}$	ε_H	ξ	$\overline{\xi}$	ε_f
0,044	- 2990	- 3000	10	-70900	-71100	200
0,059	- 3990	- 3970	- 20	-72000	-71600	- 400
0,091	- 6090	- 6100	10	-73500	-73700	200
0,114	- 7600	- 7670	70	-75200	-75900	700
0,135	- 9280	- 9150	-130	-79700	-78500	-1200
0,155	-10690	-10680	- 10	-81500	-81440	- 60
0,162	-11400	-11200	-200	-83800	-82400	-1400
0,189	-13700	-13420	280	-86000	-87600	1600
0,198	-14360	-14180	-180	-90500	-89400	-1100
0,227	-15160	-15330	140	-86300	-87300	1000
0,250	-16050	-16040	- 10	-85500	-85500	0
0,272	-16640	-16660	20	-84100	-84200	100
0,300	-17600	-17490	-110	-83800	-83300	- 500
0,353	-19440	-19180	-260	-85100	-84000	-1100
0,411	-20730	-21060	330	-85600	-87000	1400
0,457	-22630					
0,486	-25890					
0,552	-18940					
0,591	-16810					
0,618	-15080	-15340	280	-63900	-65000	1100
0,708	-11430	-11760	330	-55300	-56900	1600
0,776	- 9020	- 8790	-230	-51900	-50600	-1300
0,787	- 8300	- 8310	10	-49500	-49600	100
0,848	- 5750	- 5680	- 70	-44600	-44000	- 600
0,902	- 3690	- 3440	-250	-41900	-39000	-2900
0,926	- 2630	- 2550	- 80	-37800	-37000	- 800
0,952	- 1520	- 1580	60	-33200	-34400	1200

Anhang: Intermediäre Punkte im System Na-Sn

x_{Sn}	ξ	$\overline{\xi}$	x'	zugefügt
0,21	-80700	-89000	0,90	reines Na
0,61	-66100	-65900	0,90	reines Na

d. Das System Natrium-Quecksilber

In diesem System wollten wir unsere Messungen bei 280°C durchführen, um den heterogenen Bereich, in dem die Messungen für unsere Untersuchung keinen Wert hätten, möglichst schmal zu halten. Aber einige Probemessungen zeigten uns, daß bei der Reaktion so starke Wärmetönungen frei wurden, daß durch die Überhitzung der Proben die Siedetemperatur des Quecksilbers überschritten wurde und die Proben zerspritzten. Damit wurde der Ablauf der Reaktion völlig unkontrollierbar. Deshalb setzten wir die Meßtemperatur auf 110°C herunter. Bei dieser Tem-



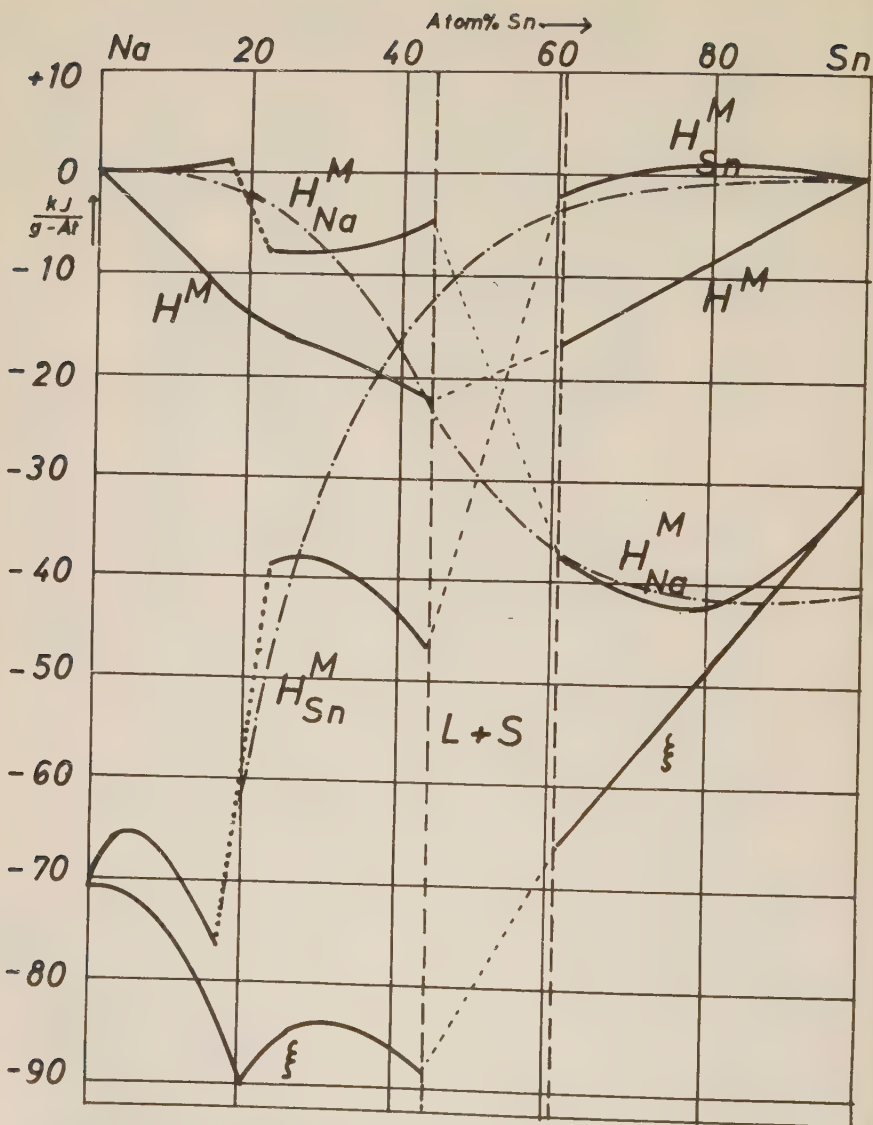


Abb.9 Partielle Mischungswärmen Na-Sn

— Eigene Messungen

--- Moralschewskii-Lantratow

Tabelle 6: Werte-Tabelle Na-Sn

x_{Sn}	H^M	ξ	H^M_{Na}	H^M_{Sn}
0,00	0	-71100	0	-71100
0,05	- 3380	-71250	- 100	-65900
0,10	- 6700	-74500	100	-67900
0,15	-10280	-80700	1100	-75000
0,20	-14400	-90000	3200	-84500
0,25	-16000	-85500	- 7400	-42400
0,30	-17500	-83300	- 8600	-38000
0,35	-19000	-83700	- 8600	-38200
0,40	-20700	-86500	- 7600	-40000
			- 5900	-43200
0,60	-16000	-66800	-37300	- 1860
0,70	-12100	-57600	-41700	610
0,80	- 7740	-48400	-42800	1000
0,90	- 3520	-39200	-39200	440
1,00	0	-30000	-30000	0

peratur führten wir 6 Messungen zwischen 5 und 35 At.% Quecksilber und 4 Messungen zwischen 89 und 96 At.% Quecksilber durch.

Es wurden im Maximum 15900 J/g-At. frei. Daher genügte eine Gesamtmenge von 0,15 g-At. beider Reaktionspartner, um bequem und genau meßbare Wärmetönungen zu erhalten. Wir verwendeten reines destilliertes Quecksilber für unsere Messungen. Der Wasserwert ergab sich zu 0,83 J/ μ V.

Im Gegensatz zu unseren anderen Messungen wurden nach einem Vorschlag von P.Scheidt (Lit.13) Tiegel verwendet, an die die Einsätze zur Aufnahme des zweiten Partners gleich angeschmolzen waren. Das Quecksilber wurde unten in die Tiegel eingeschmolzen. Im abgeschmolzenen Tiegel herrschte ein Argon-Unterdruck, der so berechnet war, daß bei der Meßtemperatur im Tiegel Atmosphärendruck herrschte. Das Natrium wurde in den oberen Einsatz eingefüllt. Da das Natrium gerne am Glas hängenblieb, wurde nach der Messung das hängengebliebene Natrium in der Dry-box vom Glas abgekratzt, in ein Wiegegläschen gefüllt und abgewogen. Die Konzentration der Reaktionspartner wurde um die hängengebliebene Menge korrigiert. Diese Korrektur machte hier nie mehr als einige Prozent aus. Diesen Nachteil des Zurückwiegens mußten wir in Kauf nehmen, da wir unsere Oxydationsschutzrohre

mit den Proben in der Dry-box waagerecht handhaben mußten, und dies mit flüssigem Quecksilber nur in eingeschmolzenen Tiegeln möglich war.

Unsere Meßergebnisse sind in Tab.7 aufgeführt. Wir näherten die ξ -Kurve im natriumreichen Teil als quadratische Parabel und die Mischungswärme im natriumarmen Teil als Gerade an. Wir erhielten folgende Formeln für ξ und die partiellen und integralen Mischungswärmen:

$$\left. \begin{aligned} \xi &= -52000 - 17460x - 115600x^2 \\ H^M &= -52000x + 34540x^2 - 98140x^3 + 115600x^4 \\ H_{Na}^M &= x^2 (-34500 + 96300x - 247000x^2) \\ H_{Hg}^M &= (1-x)^2 (-52000 - 34900x - 247000x^2) \end{aligned} \right\} 0,00 < x < 0,42$$

$$\left. \begin{aligned} \xi &= -\frac{73500}{x} \\ H^M &= -73500(1-x) \\ H_{Na}^M &= 73500 \\ H_{Hg}^M &= 0 \end{aligned} \right\} 0,89 < x < 1,00$$

Unsere Meßpunkte und die ausgeglichenen Kurven sind in Abb.10 und 11 graphisch aufgetragen. Abb.12 zeigt die ausgeglichene ξ -Funktion und die interpolierten integralen und partiellen Mischungswärmen. Tab.8 enthält die numerischen, in x äquidistanten Werte der errechneten Funktionen.

In diesem System hat bereits M.Kawakami (Lit.29) die Mischungswärmen kalorimetrisch bei 110°C gemessen. Seine Ergebnisse sind in Abb.10 eingetragen und stimmen mit unseren Ergebnissen recht gut überein. H.E.Bent und J.H.Hildebrandt (Lit.30) haben in diesem System Dampfdruckmessungen durchgeführt und auf Mischungswärmen hin ausgewertet. Ihre Werte sind aber viel zu negativ. Wir haben sie in Abb.10 eingetragen. Weibke-Kubaschewski (Lit.18) haben die EMK-Messungen von K.Hauffe (Lit.31) auf Mischungswärmen hin ausgewertet (s.Abb.10), erhalten aber zu positive Ergebnisse. R.Oriani und M.B.Webb (Lit.32) haben die Mischungswärmen in diesem System zwischen 0 und 10 At.% Quecksilber kalorimetrisch bestimmt. Wir haben ihre Werte, die

recht gut mit unseren übereinstimmen, auf ξ -Werte umgerechnet und in Abb.11 eingetragen. (Einen Randpunkt von 0,5 % haben wir nicht in Abb.11 aufführen können, da er einen Wert $\xi = -27700$ liefert, der viel zu positiv ist und in unserer Abb.11 keinen Platz findet. Bei so kleiner Konzentration sind die Meßfehler schon zu groß, um noch zuverlässige ξ -Werte messen zu können.) R.Hultgren (Lit.26) hat die Ergebnisse von Oriani und Webb und von Hauffe kombiniert und erhält einigermaßen richtige Mischungswärmen, die wir ebenfalls in Abb.10 eingezeichnet haben.

Leider konnten wir in diesem System keine intermediären Messungen durchführen, denn die quecksilberreichen Legierungen sind bei Zimmertemperatur heterogen, so daß die Zusammensetzung eines Teils dieser Proben völlig unbestimmt wäre.

Wir können also nur aus Analogiegründen zu den anderen Natriumsystemen schließen, daß unsere Meßergebnisse nicht durch innere Oxydation verfälscht wurden.

Tabelle 7: Meßergebnisse im System Na-Hg

x_{Hg}	H^M	$\overline{H^M}$	ϵ_H	ξ	$\overline{\xi}$	ϵ_ξ
0,050	- 2550	- 2550	0	-53200	-53200	0
0,113	- 5610	- 5560	- 50	-55900	-55400	- 500
0,143	- 7110	- 6980	-130	-57900	-56900	-1000
0,207	- 9940	- 9920	- 20	-60600	-60500	- 100
0,297	-13960	-14000	40	-66900	-67400	500
0,342	-15920	-16090	170	-70800	-71500	700
0,898	- 7350	- 7430	80	-80200	-81200	1000
0,920	- 5890	- 5890	0	-80100	-80100	0
0,927	- 5160	- 5370	210	-76300	-79400	3000
0,954	- 3430	- 3380	- 40	-77800	-76700	-1200

Tabelle 8: Werte-Tabelle Na-Hg

x_{Hg}	H^M	ξ	H^M_{Na}	H^M_{Hg}
0,00	0	-52000	0	-52000
0,10	- 4940	-54900	- 280	-47000
0,20	- 9600	-60100	- 1000	-44000
0,30	-14200	-67600	- 2500	-41400
0,40	-18600	-77500	- 5700	-38000
0,90	- 7350	-81700	-73500	0
0,95	- 3670	-77400	-73500	0
1,00	0	-73500	-73500	0

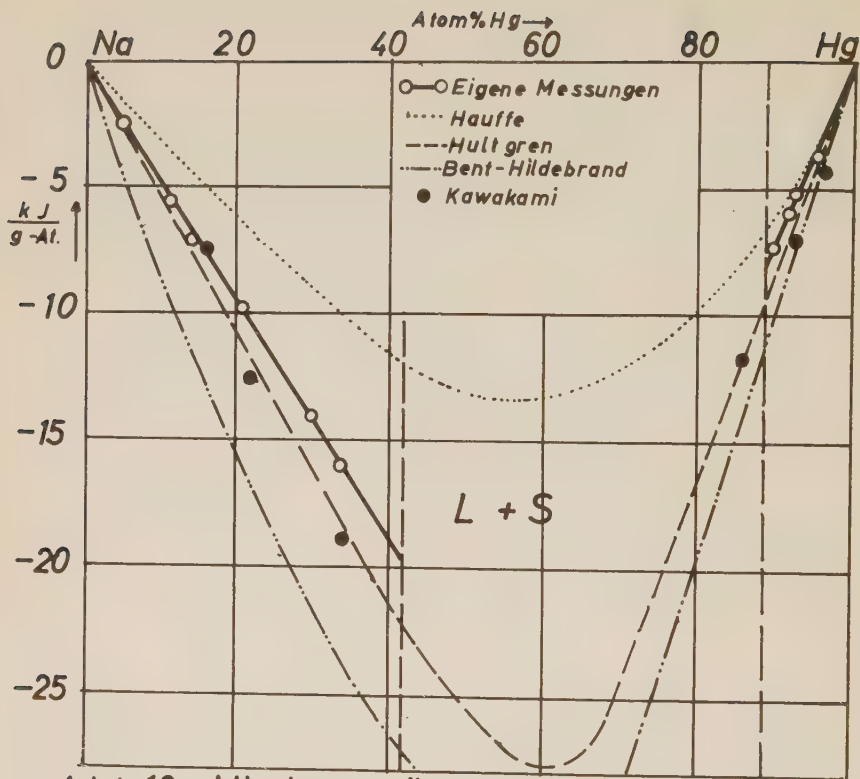


Abb.10 Mischungswärmen Na-Hg

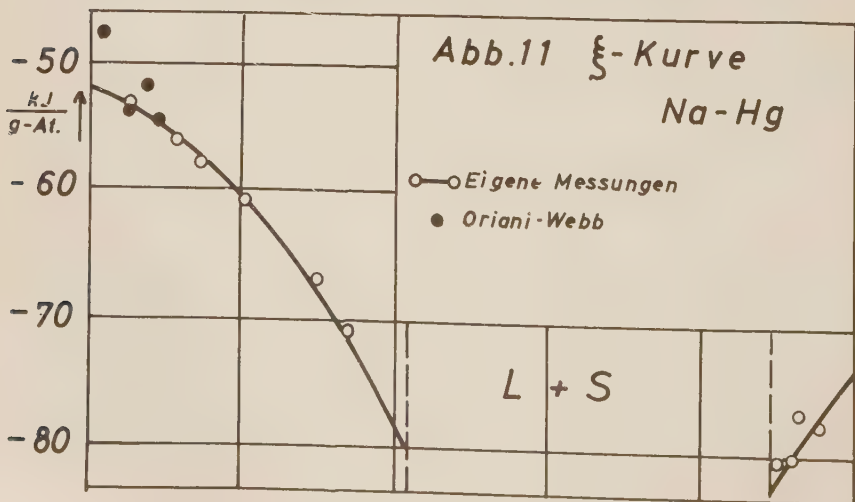


Abb.11 ξ -Kurve
Na-Hg

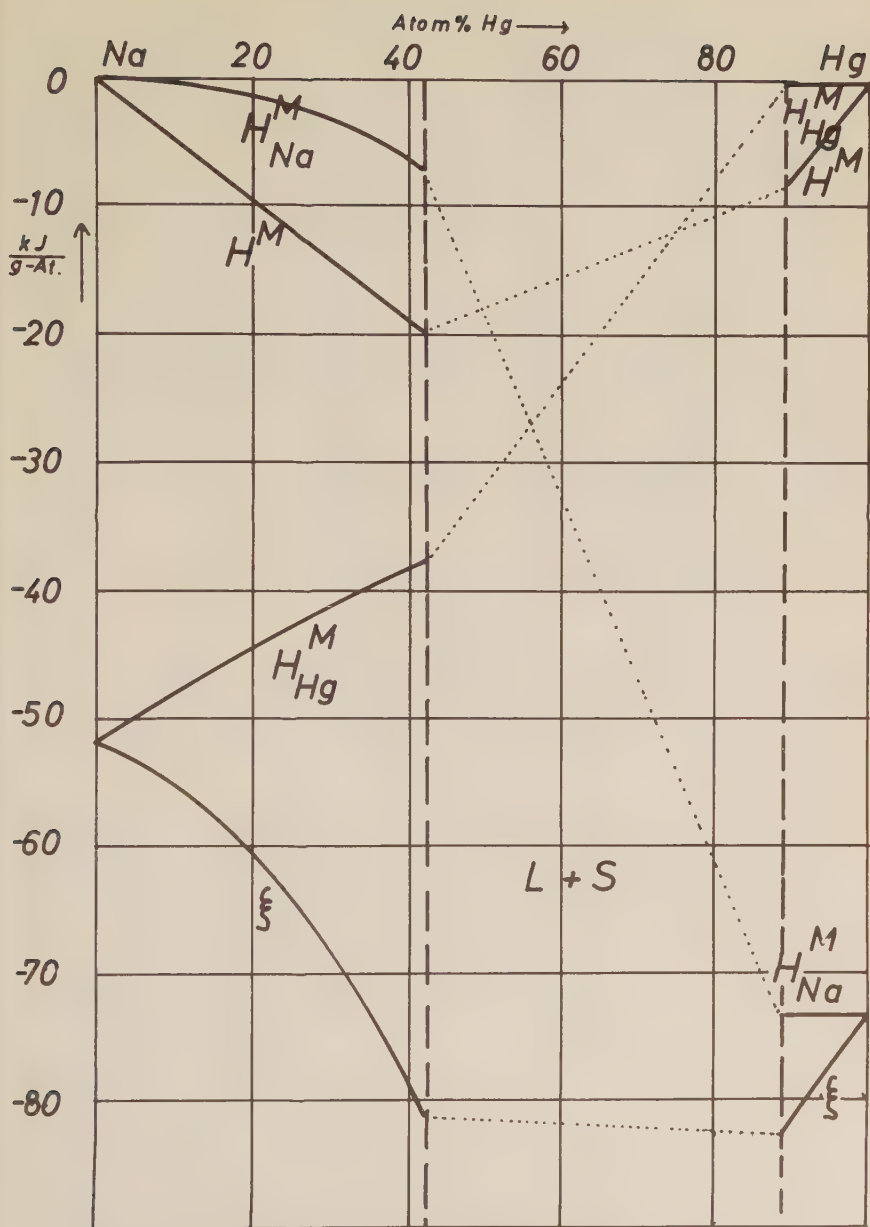


Abb.12 Partielle Mischungswärmen Na-Hg

e. Das System Natrium-Thallium

In diesem System führten wir 20 Messungen zwischen 5 und 96 At.% Thallium durch. Da im Maximum 11000 J/g-At. entwickelt wurden, genügte eine Gesamtmenge von 0,20 g-At. beider Partner, um bequem und genau meßbare Wärmetönungen zu erhalten.

Wir verwendeten für unsere Messungen Thallium 99,98 % von der Firma Th.Schuchhardt. Der Wasserwert ergab sich zu 1,14 J/ μ V.

Die Meßergebnisse sind in Tab.9 angegeben. Wir näherten die ξ -Kurve als Parabel zweiten Grades an und erhielten folgende Formeln für ξ und die integralen und die partiellen Mischungswärmen:

$$\begin{aligned}\xi &= - 32600 - 48600x + 47400x^2 \\ H^M &= - 32600x - 16000x^2 + 96000x^3 - 47400x^4 \\ H_{Na}^M &= x^2 (16000 - 192000x + 142200x^2) \\ H_{Tl}^M &= (1 - x)^2 (- 32600 - 97200x + 142200x^2)\end{aligned}$$

Unsere Meßpunkte und die errechneten Funktionen sind in den Abb.13 und 14 eingetragen. Abb.15 zeigt die ausgeglichenen ξ -Werte und die interpolierten integralen und partiellen Mischungswärmen. Tab.10 enthält die numerischen, in x äquidistanten Werte der errechneten Funktionen.

Wir haben in diesem System zwei intermediäre Messungen vorgenommen. Ihre Ergebnisse sind in Tab.9 als Anhang aufgeführt und in Abb.14 eingetragen. Sie stimmen mit den Ergebnissen der direkten Messungen gut überein.

Unseres Wissens sind in diesem System noch keine Messungen vorgenommen worden, die den Verlauf der Mischungswärmen errechnen lassen. Aus der Kombination der Bildungswärme des festen NaTl (entnommen aus Lit.33) und seiner Schmelzwärme (ebenfalls aus Lit.33) konnten wir die Mischungswärme bei der Zusammensetzung NaTl errechnen. Dieser Einzelwert ist in Abb.13 eingetragen. Er stimmt mit unseren Messungen einigermaßen überein. Außerdem gibt es noch Messungen der EMK von Hauffe und Vierk (Lit.34), die sich aber nur auf die partielle Mischungswärme des Natriums hin auswerten ließen. (Ergebnisse in Abb.15)

Tabelle 9: Meßergebnisse im System Na-Tl

x_{Tl}	H^M	$\overline{H^M}$	ϵ_H	ξ	$\overline{\xi}$	ϵ_f
0,054	- 1850	- 1790	- 60	-36400	-35500	-1000
0,075	- 2540	- 2500	- 40	-36600	-36000	- 600
0,095	- 3140	- 3160	20	-36500	-36800	300
0,151	- 4770	- 5090	320	-37300	-39800	2500
0,185	- 5840	- 6020	180	-38800	-40000	1200
0,296	- 8640	- 8910	270	-41500	-42800	1300
0,390	-10510	-10530	20	-44200	-44300	100
0,501	-11440	-11370	- 70	-45700	-45500	- 250
0,610	-10760	-10610	-150	-45200	-44600	- 600
0,717	- 8710	- 8730	20	-42900	-43000	100
0,751	- 7960	- 7920	- 40	-42600	-42400	- 200
0,801	- 6350	- 6540	190	-39900	-41100	-1200
0,822	- 5880	- 5920	40	-40200	-40500	300
0,847	- 5190	- 5150	- 40	-40100	-39800	- 300
0,848	- 5090	- 5110	20	-39500	-39700	200
0,868	- 4390	- 4460	70	-38500	-39100	600
0,884	- 3870	- 3950	80	-37800	-38600	800
0,898	- 3510	- 3470	- 40	-38500	-38000	- 500
0,928	- 2330	- 2440	120	-35100	-36900	1800
0,955	- 1450	- 1530	80	-33900	-35800	1900

Anhang: Intermediäre Punkte im System Na-Tl

x_{Tl}	ξ	$\overline{\xi}$	x'	zugefügt
0,274	-41100	-42400	0,884	reines Na
0,61	-44900	-44600	0,884	reines Na

Tabelle 10: Werte-Tabelle Na-Tl

x_{Tl}	ξ	H^M	H^M_{Na}	H^M_{Tl}
0,00	-32600	0	0	-32600
0,10	-37000	- 3330	20	-33100
0,20	-40400	- 6460	- 710	-29900
0,30	-42900	- 9010	- 2500	-24100
0,40	-44400	-10660	- 6100	-17600
0,50	-45000	-11250	-11100	-11100
0,60	-44700	-10730	-17300	- 6350
0,70	-43400	- 9110	-23900	- 2800
0,80	-41200	- 6580	-29800	- 800
0,90	-37900	- 3410	-33700	- 500
1,00	-33800	0	-33800	0

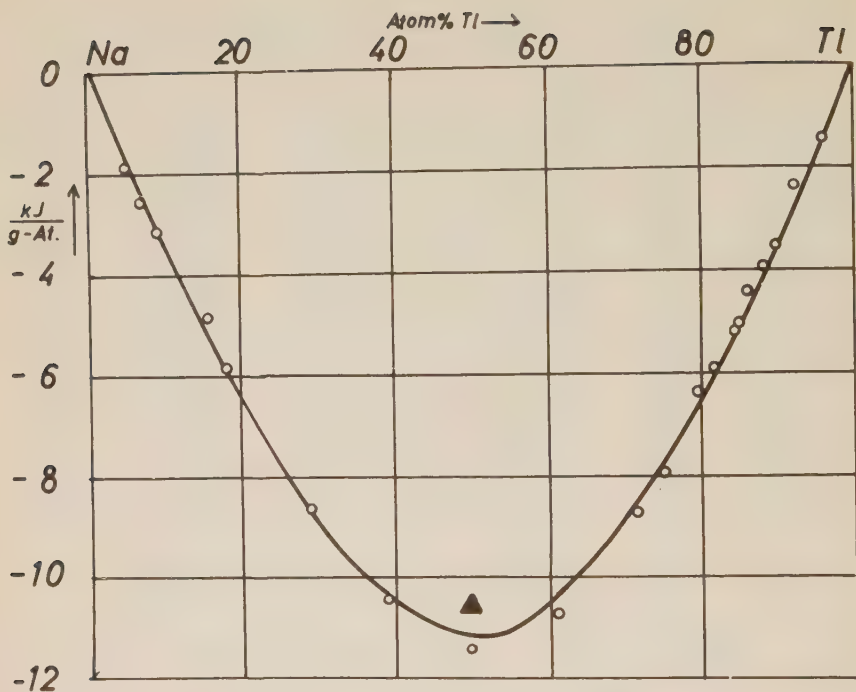


Abb.13 Mischungswärmen Na-Tl

○—○ Eigene Messungen

▲ Bildungswärme + Schmelzwärme

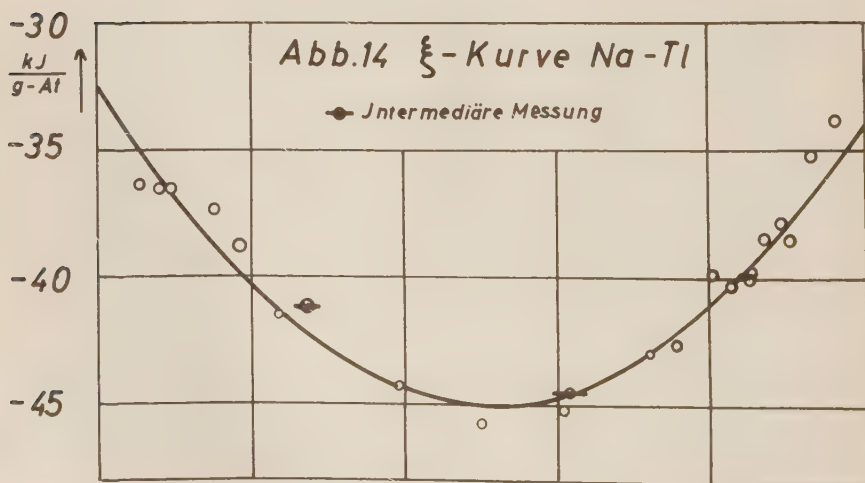


Abb.14 ξ -Kurve Na-Tl

◆ Intermediäre Messung

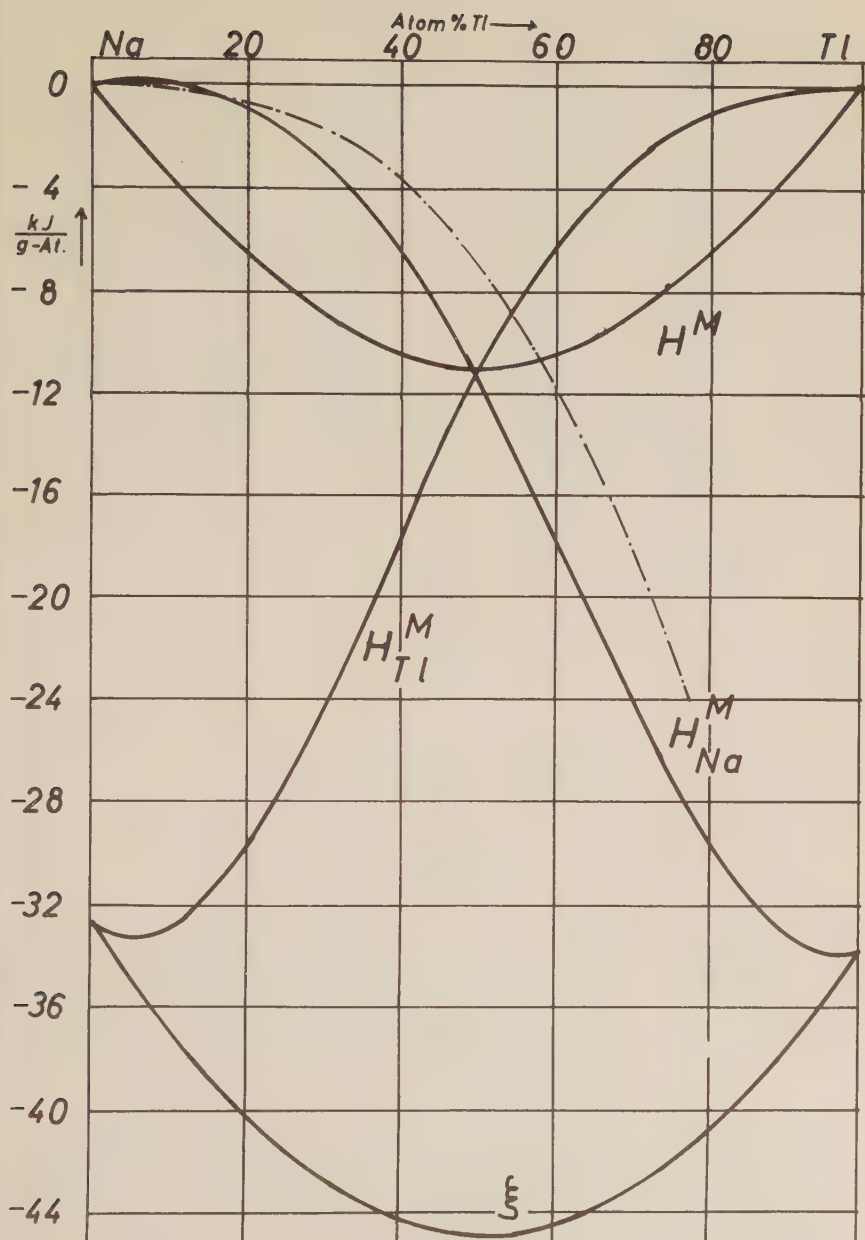


Abb.15 Partielle Mischungswärmen Na-Tl

— Eigene Ergebnisse

- - - Hauffe

f. Das System Natrium-Blei

In diesem System haben wir bei 430°C 19 Messungen zwischen 3 und 95 At.% Blei durchgeführt. Die entwickelte Wärmemenge betrug im Maximum 16900 J/g-At., so daß eine Gesamtmenge von 0,15 g-At. beider Reaktionspartner genügte, um bequem meßbare Wärmetönungen zu erhalten. Wir verwendeten Bleiblech, silberfrei, geliefert von der Firma Riedel de Haen. Dieses Bleiblech befreiten wir durch Umgießen von seiner Oxydhaut. Der Wasserwert ergab sich zu 1,15 J/μV.

Die Meßergebnisse sind in Tab.12 angegeben. Wir näherten die ξ-Kurve zwischen 0 und 20 At.% Blei als Gerade, im übrigen Konzentrationsbereich als quadratische Parabel an. Daraus ergaben sich folgende Formeln für ξ und die integralen und partiellen Mischungswärmen:

$$\left. \begin{aligned} \xi &= -64700 - 102000x \\ H^M &= -64700x - 37300x^2 + 102000x^3 \\ H_{Na}^M &= x^2 (37300 - 204000x) \\ H_{Pb}^M &= (1-x)^2 (-64700 - 204000x) \end{aligned} \right\} 0,00 < x < 0,20$$

$$\left. \begin{aligned} \xi &= -100600 + 79730x - 17850x^2 \\ H^M &= -100600x + 180300x^2 - 97600x^3 + 17850x^4 \\ H_{Na}^M &= x^2 (-180300 + 195200x - 53550x^2) \\ H_{Pb}^M &= (1-x)^2 (-100600 + 159500x - 53550x^2) \end{aligned} \right\} 0,20 < x < 1,00$$

Unsere Meßpunkte und die errechneten Funktionen sind in Abb.16 und 17 eingetragen. Abb.18 zeigt die ausgeglichenen ξ-Werte und die interpolierten integralen und partiellen Mischungswärmen. Tab.12 enthält die numerischen, in x äquidistanten Werte der errechneten Funktionen.

Wir haben in diesem System zwei intermediäre Messungen durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tab.11 als Anhang aufgeführt und in Abb.17 eingezeichnet. Sie stimmen mit den direkt gemessenen Mischungswärmen gut überein.

Tabelle 11: Meßergebnisse im System Na-Pb

x_{Pb}	H^M	$\overline{H^M}$	ξ_H	ξ	$\overline{\xi}$	ξ_ξ
0,034	- 2250	- 2240	- 10	-68300	-68200	- 100
0,057	- 3790	- 3810	20	-70100	-70500	400
0,095	- 6410	- 6390	- 20	-74700	-74400	- 300
0,139	- 9410	- 9410	0	-78900	-78900	0
0,171	-11600	-11650	50	-81800	-82200	400
0,187	-12900	-12750	-150	-84800	-83800	-1000
0,202	-13700	-13700	0	-85200	-85200	0
0,248	-15400	-15300	-100	-82400	-81900	- 500
0,305	-16100	-16500	400	-75900	-78000	2100
0,396	-16900	-17100	200	-70600	-71700	1100
0,500	-16300	-16300	0	-65200	-65200	0
0,613	-13900	-13850	- 50	-58600	-58400	- 200
0,699	-11300	-11300	0	-53700	-53600	- 100
0,794	- 8000	- 7940	- 60	-48800	-48500	- 300
0,802	- 8040	- 7650	-390	-50600	-48200	-2400
0,851	- 5780	- 5780	0	-45600	-45600	0
0,906	- 3660	- 3650	- 10	-43100	-43000	- 100
0,919	- 3140	- 3160	20	-42100	-42400	300
0,948	- 2030	- 2030	0	-40900	-41000	100

Anhang: Intermediäre Punkte im System Na-Pb

x_{Pb}	ξ	$\overline{\xi}$	x'	zugefügt
0,21	-86400	-84700	0,90	reines Na
0,33	-74600	-76300	0,90	reines Na

Tabelle 12: Werte-Tabelle Na-Pb

x_{Pb}	H^M	ξ	H^M_{Na}	H^M_{Pb}
0,00	0	-64700	0	-64700
0,10	- 6740	-74900	200	-68900
0,20	-13600	-85100	- 100	-67500
0,30	-16440	-78300	- 5700	-45300
0,40	-17180	-71600	-11400	-28200
0,50	-16300	-65200	-17700	-16300
0,60	-14210	-59200	-24000	- 8600
0,70	-11230	-53500	-29700	- 3900
0,80	- 7710	-48200	-34200	- 1400
0,90	- 3900	-43300	-37400	- 300
1,00	0	-38800	-39000	- 5
			-38800	0

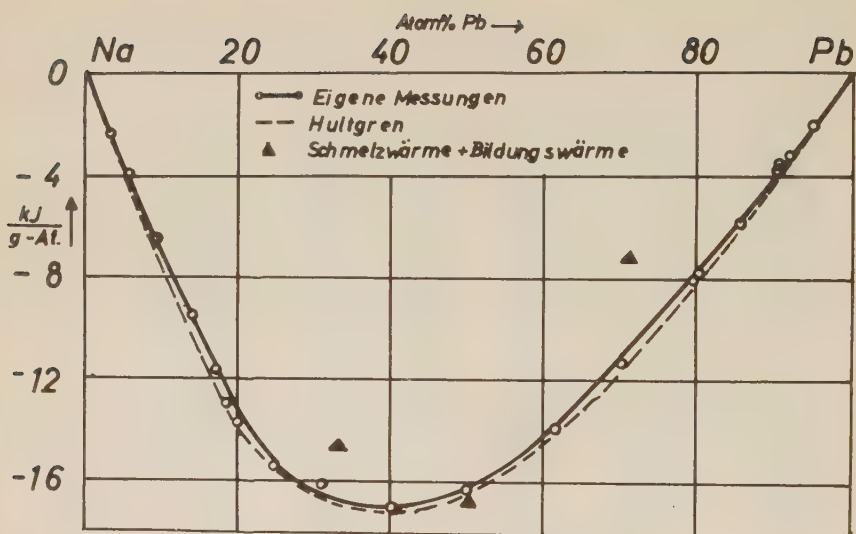


Abb. 16 Mischungswärmen Na-Pb

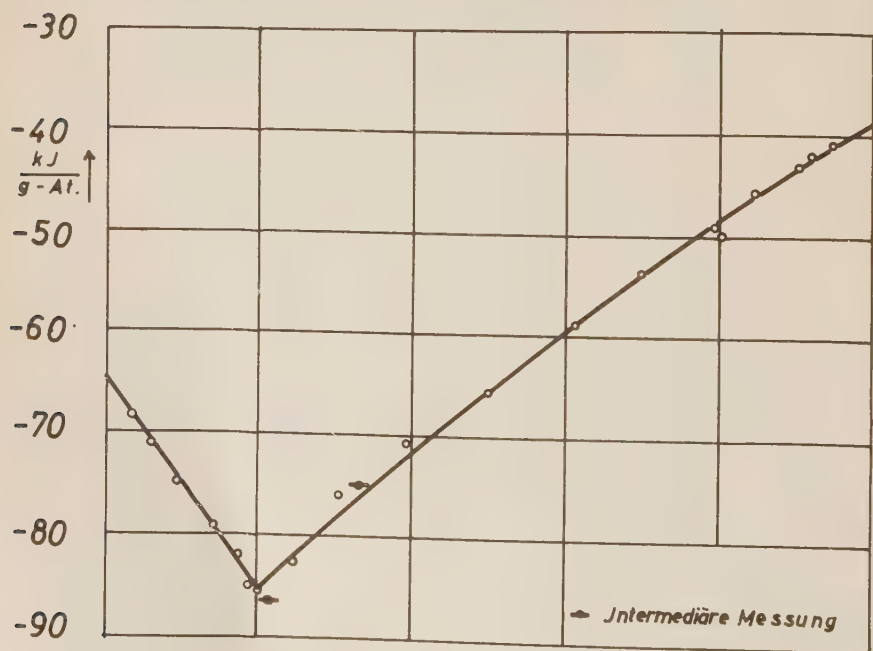


Abb. 17 ξ -Kurve Na-Pb

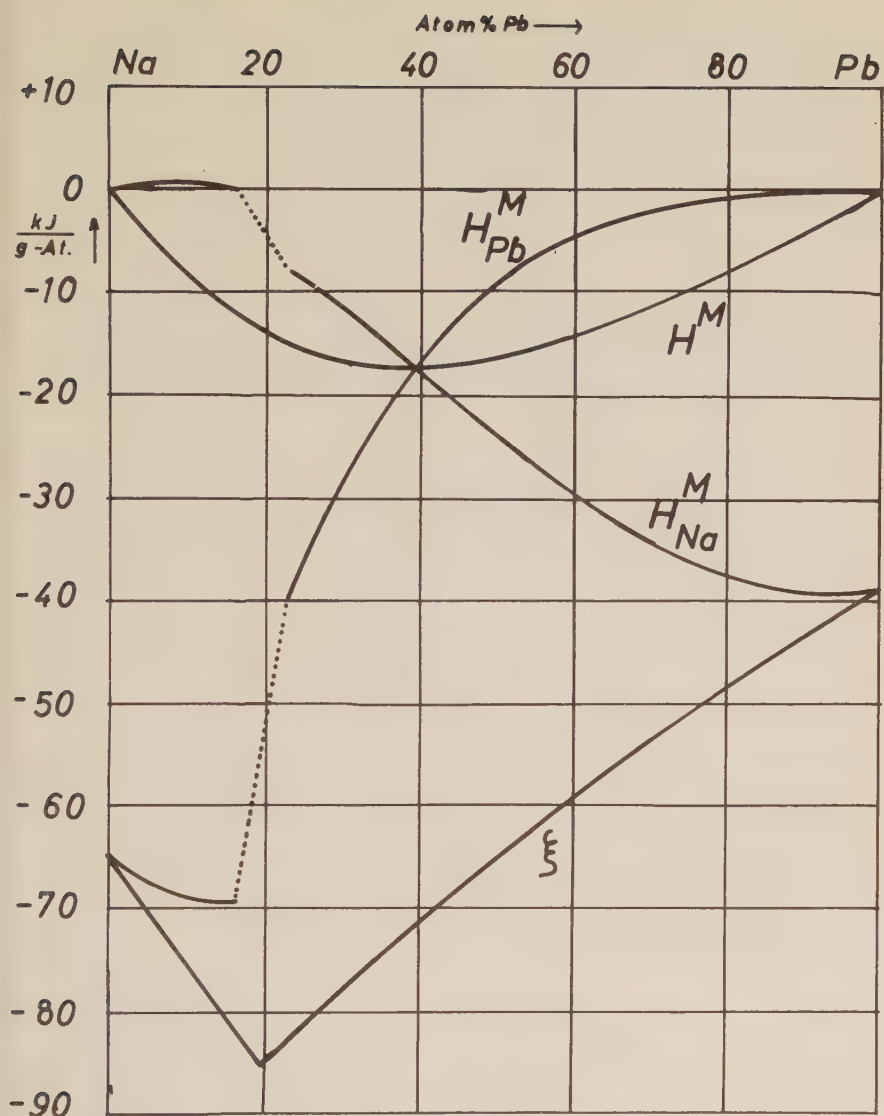


Abb.18 Partielle Mischungswärmen Na - Pb

R.Hultgren (Lit.26) hat EMK-Messungen von A.G.Moratschewskii und Mitarbeitern (Lit.35,36) auf Mischungswärmen hin ausgewertet. EMK-Messungen von K.Hauße und A.L.Vierk (Lit.37) stimmen mit den Ergebnissen von Moratschewskii gut überein. Die Ergebnisse der Auswertung von R.Hultgren haben wir in Abb.16 eingetragen. Außerdem haben wir in Abb.16 noch drei Werte für die Mischungswärmen eingetragen, die sich aus der Kombination der Bildungswärmen einiger fester Legierungen nach W.Seith und O.Kubaschewski (Lit.38) und der Schmelzwärmen dieser Legierungen nach G.D.Roos (Lit.39) ergaben. Während die Ergebnisse der Auswertung der EMK-Messungen mit unseren Ergebnissen sehr gut übereinstimmen, streuen die aus den Bildungs- und Schmelzwärmen errechneten Werte erheblich.

Auffällig ist das scharfe Minimum der ξ -Kurve bei 20 At.% Blei. Es entspricht dem Minimum im System Natrium-Zinn. Wir vermuten (vgl.S.38), daß es sich um ein bevorzugtes Atomverhältnis handelt. Dies wäre bei einer überwiegend heteropolaren Verbindung leicht verständlich; vier Natriumatome würden je ein Elektron an ein Bleiatom abgeben, um sich und dem Blei die energetisch bevorzugte Achterschale zu verschaffen.

Diese Annahme wird durch die Existenz einer festen Phase der Zusammensetzung $\text{Na}_{15}\text{Pb}_4$ gestützt (Lit.40). Die Abweichung dieser Phase von der valenzmäßig zu erwartenden Zusammensetzung Na_4Pb deutet darauf hin, daß wir es hier schon nicht mehr mit einer ausgesprochenen Zintl-Phase zu tun haben, sondern mit einem Grenzfall der Zintl-Phasen.

g. Das System Natrium-Wismut

In diesem System sind unseres Wissens noch gar keine Mischungswärmen bekannt. Wir führten unsere Messungen bei 500°C durch, um den heterogenen Bereich, in dem Messungen für unsere Untersuchungen keinen Sinn hätten, möglichst schmal zu halten. Es zeigte sich aber, daß die Reaktion bei dieser Temperatur sehr heftig verlief, und die Proben durch Überhitzung die Siedetemperatur des Natriums überschritten und verspritzten. Wir vermuteten, daß durch das Zerspritzen die Proben in unreduzierbarer Weise zuwenig Natrium enthalten. Wenn diese Vermutung zu-

trifft, müßten unsere Ergebnisse zu positiv sein. Um diese Vermutung nachzuprüfen, haben wir noch einige Punkte bei 280°C gemessen. Diese Punkte streuen nicht stärker, als wir dies von anderen Systemen gewohnt sind, und es zeigte sich auch kein Zerspritzen der Proben mehr. Offensichtlich erreichte die Überhitzung der Proben die Siedetemperatur nicht mehr. Die Ergebnisse der Messungen bei 280°C liegen, wie erwartet, bei negativeren Werten.

Wir führten bei 500°C 19 Messungen zwischen 0 und 3 und zwischen 53 und 96 At.% Wismut durch. Bei 280°C führten wir 5 Messungen zwischen 76 und 95 At.% Wismut durch. Wir verwendeten Wismut chemisch rein von der Firma Riedel de Haen.

Wegen des Zerspritzens und langsamen Zurücktropfens der Proben in den Reaktionsraum stellte sich bei 500°C keine konstante Abkühlungskonstante ein, und wir mußten die Auswertung unserer Messungen nach der zweiten Methode (vgl.S.18) vornehmen. Bei 280°C war der Verlauf der Reaktion dagegen vollkommen normal, und wir konnten nach unserer normalen ersten Methode (vgl.S.17) auswerten. Die Auswertung erfolgte bei 500°C mit einer Austauschkonstante von $K = 0,163$ und bei 280°C mit dem Wasserwert $0,93 \text{ J}/\mu\text{V}$.

Unsere Meßergebnisse zeigt Tab.13. Für die Meßtemperatur von 500°C näherten wir die ξ -Kurve zwischen 49 und 100 At.% Wismut als Gerade an. Für den schmalen Bereich zwischen 0 und 3 At.% Wismut näherten wir die Mischungswärme als Gerade an. Für die Meßtemperatur von 280°C näherten wir die ξ -Kurve als quadratische Parabel an. Wir erhielten folgende Formeln:

$$\left. \begin{aligned} \xi &= -210300/(1-x) \\ H^M &= -210300x \\ H^M_{\text{Na}} &= 0 \\ H^M_{\text{Bi}} &= -210300 \end{aligned} \right\} \begin{aligned} &0,00 < x < 0,03 \\ &500^\circ\text{C} \end{aligned}$$

$$\begin{array}{l}
 \xi = -211000 + 179000x \\
 H^M = -211000x + 390000x^2 - 179000x^3 \\
 H_{Na}^M = x^2 (-390000 + 358000x) \\
 H_{Bi}^M = (1-x)^2 (-211000 + 358000x)
 \end{array}
 \left. \vphantom{\begin{array}{l} \xi \\ H^M \\ H_{Na}^M \\ H_{Bi}^M \end{array}} \right\} \begin{array}{l} 0,49 < x < 1,00 \\ 500^\circ\text{C} \end{array}$$

$$\begin{array}{l}
 \xi = -808000 + 163000x - 912000x^2 \\
 H^M = -808000x + 2444000x^2 - 2548000x^3 + 912000x^4 \\
 H_{Na}^M = x^2 (-2444000 + 5096000x - 2736000x^2) \\
 H_{Bi}^M = (1-x)^2 (-808000 + 3272000x - 2736000x^2)
 \end{array}
 \left. \vphantom{\begin{array}{l} \xi \\ H^M \\ H_{Na}^M \\ H_{Bi}^M \end{array}} \right\} \begin{array}{l} 0,72 < x < 1,00 \\ 280^\circ\text{C} \end{array}$$

Unsere Meßpunkte und die ausgeglichenen Kurven sind für beide Temperaturen in Abb.19 und 20 eingetragen. Abb.21 zeigt ebenfalls für beide Temperaturen die ausgeglichenen ξ -Funktionen und die interpolierten integralen und partiellen Mischungswärmen. Tab.14 enthält die numerischen, in x äquidistanten Werte der errechneten Funktionen.

Auf intermediäre Punkte mußten wir in diesem System leider verzichten, denn bei 500°C streuten die Ergebnisse der direkten Messungen zu sehr, um aus intermediären Messungen Schlüsse ziehen zu können, und bei 280°C war uns das Gebiet der natriumarmen Legierungen nicht zugänglich, da diese schon im heterogenen Bereich liegen.

So können wir nur aus Analogie zu den anderen Natriumsystemen vermuten, daß unsere Ergebnisse wohl nicht durch innere Oxydation verfälscht wurden.

Wir halten die Messungen bei 280°C für ebenso zuverlässig wie unsere anderen Messungen, d.h. mit einem mittleren Fehler von 2 % behaftet. Die Ergebnisse unserer Messungen bei 500°C teilen wir dagegen nur mit, da der Verlauf der Mischungswärme hierdurch wenigstens im Groben in einem breiteren Bereich angegeben wird. Wir halten es für möglich, daß sie bis zu 20 % falsch sind.

Tabelle 13: Meßergebnisse im System Na-Bi 500°C

x_{Bi}	H^M	$\overline{H^M}$	ϵ_H	ξ	$\overline{\xi}$	ϵ_ξ
0,023	- 4730	- 4780	50	-212800	-215200	2400
0,024	- 4890	- 4990	- 100	-210900	-215500	4600
0,030	- 6650	- 6400	- 250	-225300	-216800	- 8500
0,529	-33850	-28970	-4880	-135800	-116600	-19500
0,533	-23170	-29020	5850	- 93100	-116300	23500
0,563	-26370	-27100	730	-107200	-110200	3000
0,594	-25650	-25250	- 400	-106400	-104700	1700
0,629	-24090	-22970	-1120	-103200	- 98400	- 4800
0,645	-17050	-21850	4800	- 74500	- 95500	21000
0,649	-20530	-21600	1070	- 90100	- 94800	4700
0,689	-15980	-18780	2800	- 74600	- 87700	13100
0,728	-15880	-15980	100	- 80200	- 80700	500
0,757	-15020	-13880	-1240	- 81700	- 75500	- 6200
0,809	- 9510	-10220	760	- 61600	- 66200	4600
0,826	-10350	- 9080	- 530	- 71900	- 63100	- 8800
0,909	- 4140	- 3980	- 260	- 50300	- 48300	- 2000
0,916	- 4690	- 3640	-1050	- 60600	- 47000	-13600
0,944	- 2480	- 2220	- 260	- 47000	- 42000	- 5000
0,955	- 1880	- 1730	- 150	- 43500	- 40100	- 3400

Meßergebnisse im System Na-Bi 280°C

0,766	-15790	-15970	180	- 88200	- 89200	1000
0,792	-14100	-13870	- 230	- 85720	- 84300	- 1400
0,850	- 9660	- 9770	110	- 75900	- 76800	900
0,901	- 6700	- 6640	- 60	- 75120	- 74500	- 600
0,950	- 3650	- 3670	20	- 76480	- 76800	700

Tabelle 14: Werte-Tabelle Na-Bi 500°C

x_{Bi}	H^M	ξ	H_{Na}^M	H_{Bi}^M
0,00	0	-213000	0	-210300
0,03	- 6300	-216800	0	-210300
0,50	-30370	-121500	-52700	- 8000
0,60	-24860	-103600	-63100	600
0,70	-18000	- 85700	-68300	3500
0,80	-10850	- 67800	-66300	3000
0,90	- 4490	- 49900	-54900	1100
1,00	0	- 32000	-32000	0

Werte-Tabelle Na-Bi 280°C

0,80	-13260	- 82900	-75500	2300
0,90	- 6690	- 74300	-59600	- 800
1,00	0	- 84000	-84000	0

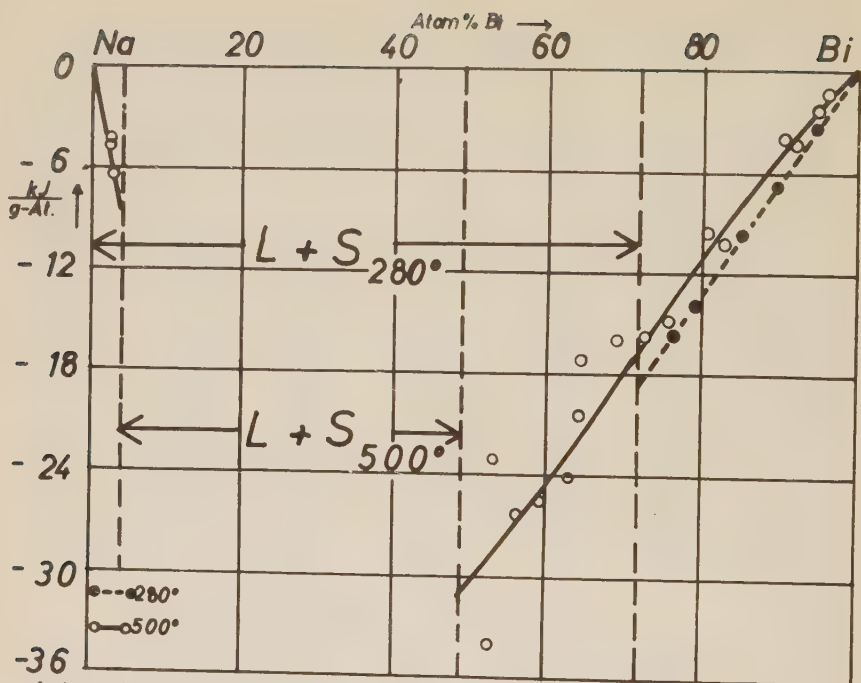


Abb.19 Mischungswärmen Na - Bi

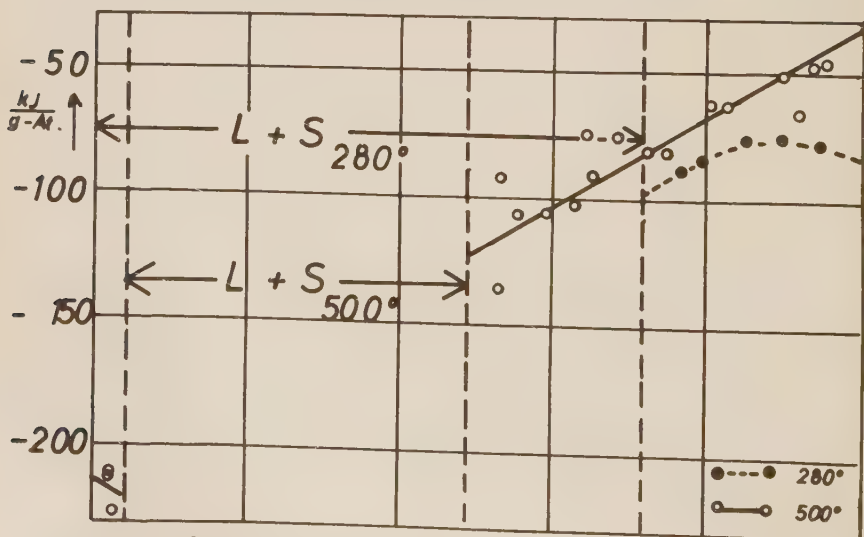
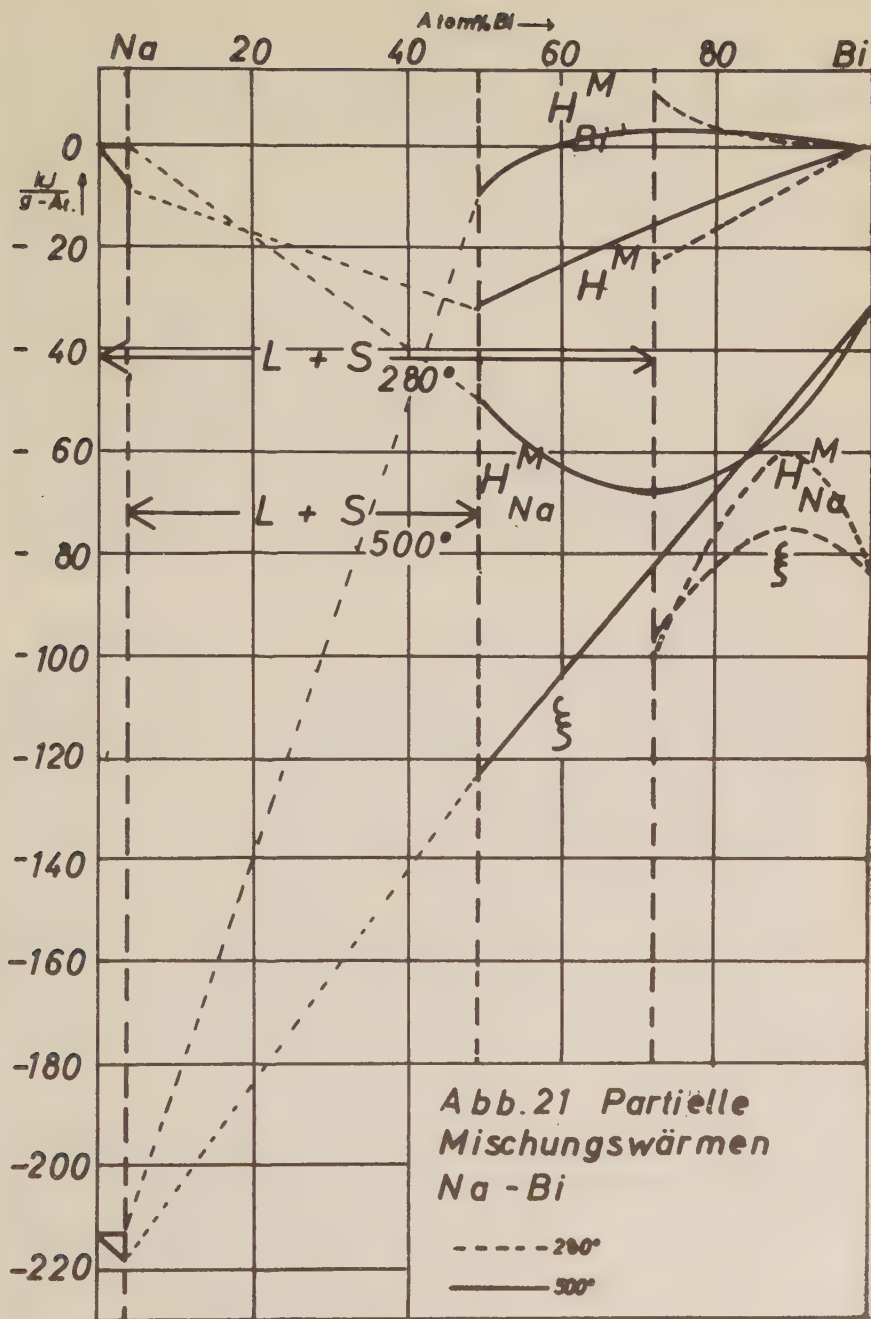


Abb.20 ξ -Kurve Na - Bi



h. Das System Kalium-Quecksilber

In diesem System haben wir zwischen 5 und 23 und zwischen 90 und 95 At.% Quecksilber acht Punkte gemessen. Die Meßtemperatur von 110°C haben wir nach unseren Erfahrungen im System Natrium-Quecksilber gewählt.

Merkwürdigerweise ergaben sich in diesem System einige Messungen, die aus unbekannten Gründen eine stark abweichende Abkühlungskonstante aufwiesen. Die aus diesen Punkten errechneten Mischungswärmen stimmten mit den Mischungswärmen aus anderen Messungen auch dann nicht überein, wenn wir sie nach der zweiten Methode auswerteten (vgl.S.18). Vermutlich handelt es sich um ein Hängenbleiben von Kalium an den Einsatzwänden und allmähliches Nachtropfen kleiner Kaliummengen. Dies würde erklären, warum diese Messungen stets zu kleine Mischungswärmen und zu kleine Abkühlungskonstanten ergaben. Wir haben die Ergebnisse dieser Messungen in Tab.15 und Abb.22 nicht aufgenommen.

Wir verwendeten in diesem System genau wie im System Natrium-Quecksilber besondere Tiegel, an die die oberen Einsätze angeschmolzen waren. Das Quecksilber wurde in den unteren Teil der Tiegel eingeschmolzen. Kleinere Mengen an den Wänden hängengebliebenen Kaliums wurden in der Dry-box abgekratzt und zurückgewogen. Die Konzentration wurde um die hängengebliebenen Mengen korrigiert. Diese Korrektur machte nie mehr als einige Prozent aus.

Es wurden im Maximum 9500 J/g-At. frei. Daher genügte eine Gesamtmenge von $0,15 \text{ g-At.}$ beider Reaktionspartner, um gut meßbare Wärmetönungen zu erhalten. Wir verwendeten chemisch reines, destilliertes Quecksilber. Der Wasserwert betrug $0,83 \text{ J}/\mu\text{V}$.

Unsere Meßergebnisse zeigt Tab.15. Im kaliumreichen Teil des Konzentrationsbereichs näherten wir die ξ -Kurve als quadratische Parabel an, im kaliumarmen Teil näherten wir die Mischungswärmen als Gerade an. Wir erhielten folgende Formeln:

$$\left. \begin{aligned}
 \xi &= -35700 - 37900x - 174400x^2 \\
 H^M &= -35700x - 2200x^2 - 136500x^3 + 174400x^4 \\
 H_K^M &= x^2 (2200 + 273000x - 523200x^2) \\
 H_{Hg}^M &= (1-x)^2 (-35700 - 75800x - 524200x^2)
 \end{aligned} \right\} 0,00 < x < 0,25$$

$$\left. \begin{aligned}
 \xi &= -80600/x \\
 H^M &= -80600 (1-x) \\
 H_K^M &= -80600 \\
 H_{Hg}^M &= 0
 \end{aligned} \right\} 0,89 < x < 1,00$$

Unsere Meßpunkte und die ausgeglichenen Kurven zeigen die Abb.22 und 23. Abb.24 zeigt die ausgeglichene ξ -Kurve und die interpolierten integralen und partiellen Mischungswärmen. Tab.16 enthält die numerischen, in x äquidistanten Werte der errechneten Funktionen.

Intermediäre Messungen konnten wir in diesem System nicht durchführen, da die kaliumreichen Legierungen bei Zimmertemperatur heterogen sind. Deshalb kann man die genaue Zusammensetzung des für die intermediären Messungen benötigten Anteils der ersten Legierung nicht angeben. So können wir nur in Analogie zu dem System Kalium-Thallium vermuten, daß unsere Messungen nicht durch innere Oxydation verfälscht wurden.

In diesem System gibt es bereits einige kalorimetrische Messungen der Mischungswärmen von M.Kawakami (Lit.41). Kawakami hat ebenfalls bei 110°C gemessen, erhält aber etwas positivere Ergebnisse. Wir haben seine Ergebnisse in Abb.22 eingetragen. Dampfdrücke wurden in diesem System unabhängig voneinander von I.S.Pedder und S.Barrat (Lit.42) und A.Roeder und W.Morawietz (Lit.43) gemessen. Die Dampfdruckmessungen von Pedder und Barrat haben Weibke und Kubaschewski (Lit.18) auf Mischungswärmen ausgewertet, Roeder und Morawietz haben ihre Ergebnisse selber auf Mischungswärmen hin ausgewertet. Die Ergebnisse dieser Mischungswärmebestimmungen aus Dampfdruckmessungen stimmen erstaunlich gut mit unseren Ergebnissen überein. EMK-Messungen wurden in diesem System von mehreren Autoren durchgeführt, aber immer nur bei einer Temperatur, so daß diese sich nicht

Tabelle 15: Meßergebnisse im System K-Hg

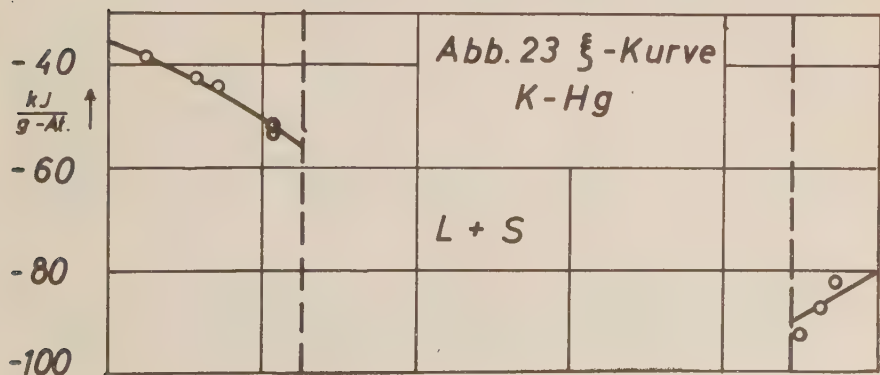
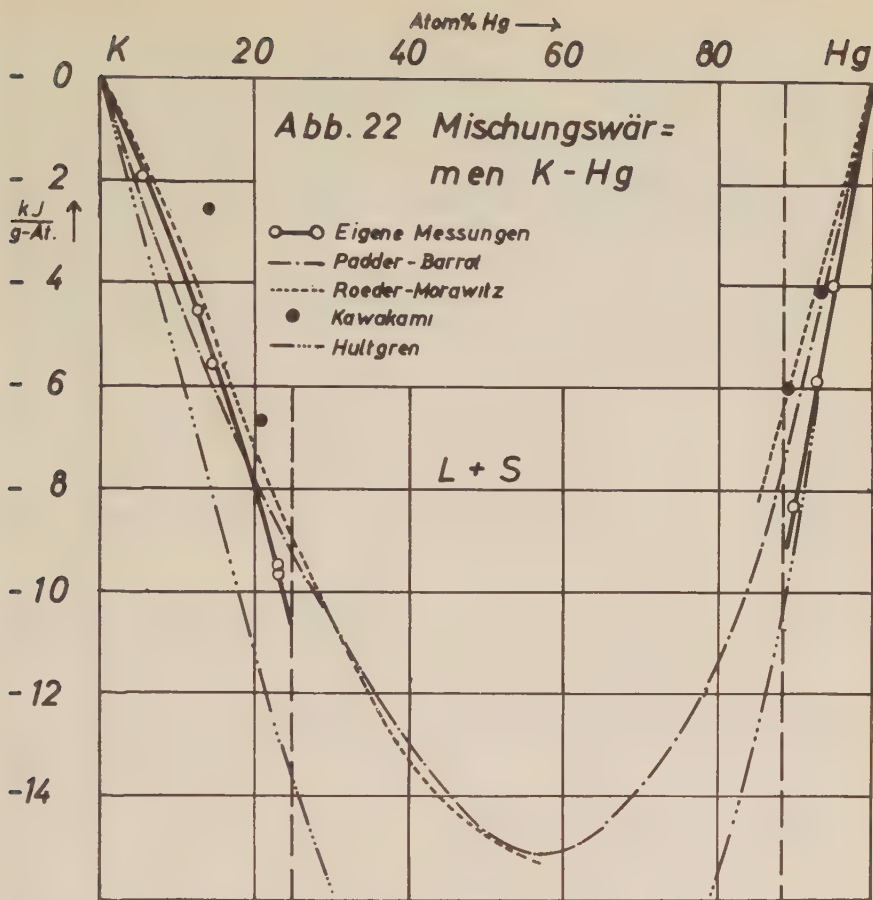
x_{Hg}	H^M	$\overline{H^M}$	ϵ_H	ξ	$\overline{\xi}$	ϵ_ξ
0,052	-1880	-1880	0	-38200	-38200	0
0,119	-4490	-4490	0	-42700	-42700	0
0,147	-5510	-5660	150	-43900	-45100	1200
0,230	-9500	-9500	0	-53600	-53600	0
0,231	-9690	-9530	-160	-54700	-53700	-1000
0,902	-8180	-7898	-280	-92300	-89800	-2500
0,928	-5860	-5800	-60	-87400	-86500	-900
0,947	-4080	-4270	190	-81600	-85400	3800

Tabelle 16: Werte-Tabelle K-Hg

x_{Hg}	H^M	ξ	H_K^M	H_{Hg}^M
0,00	0	-35700	0	-35700
0,10	-3710	-41200	200	-39600
0,20	-8050	-50300	1400	-45900
0,90	-8060	-89600	-80600	0
1,00	0	-80600	-80600	0

auf Mischungswärmen hin auswerten lassen. R.Hultgren (Lit.26) gibt Werte für die Mischungswärmen an, die er selbst als unsicher bezeichnet. Es ist im Gegensatz zu seinen sonstigen Gepflogenheiten auch nicht ganz ersichtlich, auf welche Messungen er seine Angaben stützt. Wir haben auch seine Werte (die für 600°K berechnet sind) in Abb.22 eingetragen.

Das flüssige System Kalium-Quecksilber ist auch in anderer Beziehung recht gut untersucht. A.Roeder und W.Morawietz (Lit.43) glauben aus ihren Dampfdruckuntersuchungen schließen zu können, daß in der Dampfphase Moleküle von der Zusammensetzung KHg_3 existieren. Außerdem vermuten die Autoren (Lit.44) eine Ordnung in der Schmelze mit Bevorzugung der Zusammensetzung KHg . Bei der Untersuchung der Viskosität und der Volumenkontraktion der Kaliumamalgamschmelzen beobachten die Autoren ein Maximum der Viskosität bei der Zusammensetzung KHg_2 und die maximale Volumenkontraktion bei der Zusammensetzung KHg . Die Autoren vermuten daraus Verbindungen der Zusammensetzungen KHg und



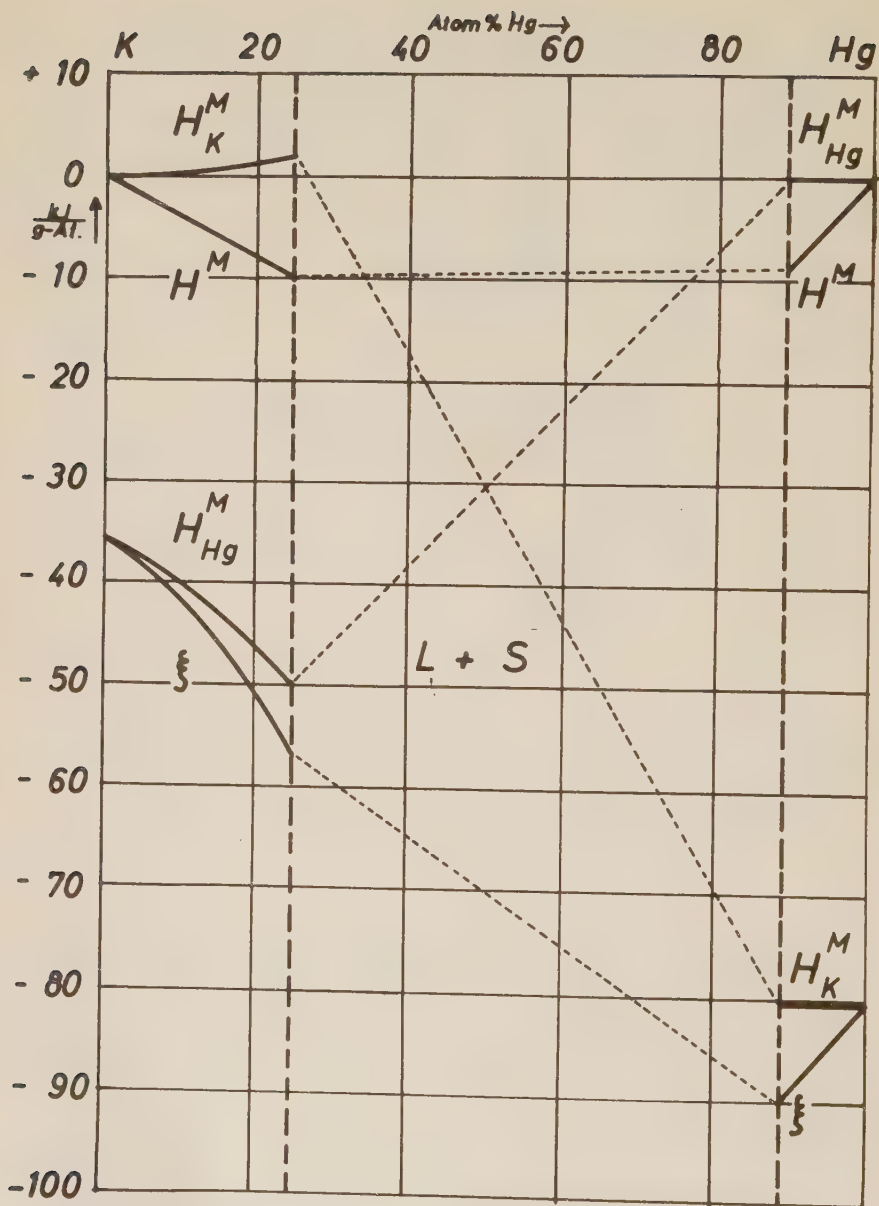


Abb. 24 Partielle Mischungswärmen K - Hg

KHg₂ in der Schmelze. Die Verschiebung des Maximums der Viskosität gegenüber dem der Volumenkontraktion ist nach den Autoren folgendermaßen zu erklären: Die Volumenkontraktion beruht hauptsächlich auf der Abgabe des Elektrons des Kaliums bei Anlagerung des Kaliums an das Quecksilber. Bei weiterer Anlagerung eines Quecksilberatoms an den KHg-Komplex wird das Volumen nicht wesentlich verkleinert, aber die Viskosität wegen der größeren Molekelgröße des Komplexes erhöht. F.Sauerwald und W.Teske (Lit.45) schließen auf Grund röntgenographischer Untersuchungen ebenfalls auf eine Verbindung KHg₂ in der Schmelze.

Leider waren uns bei unserer Meßtemperatur diese Zusammensetzungen nicht zugänglich, so daß wir diese Ergebnisse nicht bestätigen können.

1. Das System Kalium-Thallium

In diesem System haben wir 20 Messungen zwischen 5 und 95 At.% Thallium bei 350°C durchgeführt. Die entwickelte Wärmemenge betrug im Maximum 11300 J/g-At. Daher genügte eine Gesamtmenge von 0,15 g-At. beider Reaktionspartner, um bequem meßbare Wärmetönungen zu erhalten. Wir verwendeten Thallium 99,98 % von der Firma Th.Schuchhardt. Der Wasserwert betrug 1,103 J/μV.

Unsere Meßergebnisse zeigt Tabelle 17. Wir glichen die ξ-Kurve mit zwei Geraden aus, die sich bei der Konzentration x = 0,56 schneiden. Wir erhielten folgende Formeln:

$$\left. \begin{aligned} \xi &= -15500 - 53900x \\ H^M &= -15500x - 38400x^2 + 53900x^3 \\ H_K^M &= x^2 (38400 - 107800x) \\ H_{Tl}^M &= (1-x)^2 (-15500 - 107800x) \end{aligned} \right\} 0,00 < x < 0,56$$

$$\left. \begin{aligned} \xi &= -50000 + 7500x \\ H^M &= -50000x + 57500x^2 - 7500x^3 \end{aligned} \right\} 0,56 < x < 1,00$$

$$\left. \begin{aligned} H_K^M &= x^2 (-57500 + 15000x) \\ H_{Tl}^M &= (1-x)^2 (-50000 + 15000x) \end{aligned} \right\} 0,56 < x < 1,00$$

Unsere Meßpunkte und die ausgeglichenen Kurven zeigen die Abb.25 und 26. Abb.27 zeigt die ausgeglichenen f -Werte und die interpolierten integralen und partiellen Mischungswärmen. Tab.18 enthält die numerischen, in x äquidistanten Werte der errechneten Funktionen.

Wir nahmen in diesem System zwei intermediäre Messungen vor. Die Ergebnisse sind als Anhang an Tab.17 angefügt. Sie stimmen mit den Ergebnissen unserer direkten Messungen gut überein.

Wir führten außerdem eine intermediäre Messung zur Bestimmung des Einflusses etwaiger Verunreinigungen des Kaliums durch. Dazu gaben wir Thallium zu einer kaliumreichen Legierung. Leider erwies sich die kaliumreiche Legierung selbst unter trockenem Stickstoff als sehr reaktionsfähig, so daß ihre Handhabung nicht ungefährlich war. Kleine Partikel der Legierung verglühten uns während des Hantierens. Daher stimmte vermutlich die Konzentration der Ausgangslegierung nicht mit unserer Annahme überein. Wir können daher aus diesem Punkte keinen zuverlässigen Schluß ziehen. Da Kalium nach Entzündung in Stickstoff brennt, vermuten wir Selbstentzündung wegen der durch die eutektische Erstarrung rauhen Oberfläche. Unter Umständen ist auch eine katalytische Wirkung des Thalliums nicht auszuschließen. Das Ergebnis dieser Messung ist im Anhang der Tab.18 und in Abb.26 aufgeführt.

In diesem System gibt es EMK-Messungen von M.Ph.Lantratow und E.W.Zarenko (Lit.46,47). Diese wurden von den Autoren auf Mischungswärmen bei 525°C ausgewertet. Wir haben diese Werte in Abb.25 eingetragen. Sie sind wesentlich negativer als unsere Ergebnisse. Wir führen diese anderen Ergebnisse aber nicht auf die verschiedenen Bezugstemperaturen zurück, sondern auf den zu kleinen Temperaturbereich, in dem die Autoren die EMK untersucht haben.

Tabelle 17: Meßergebnisse im System K-Tl

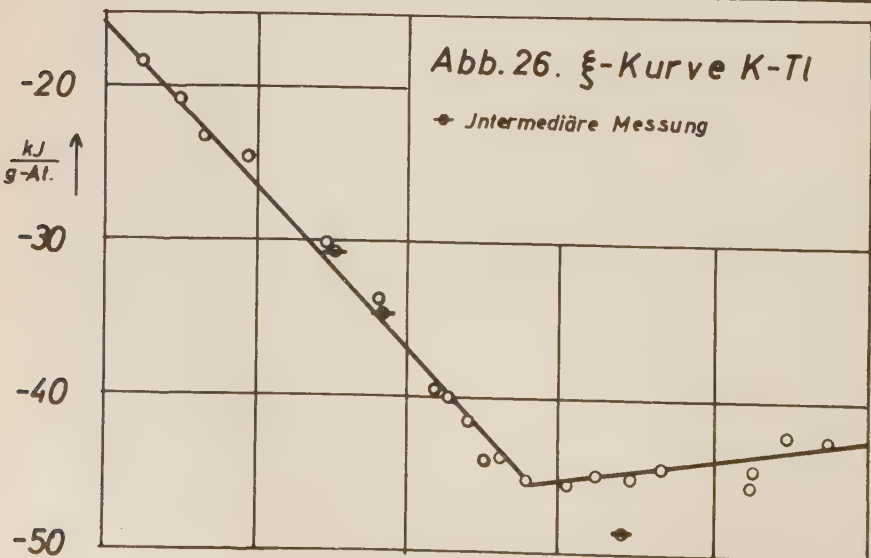
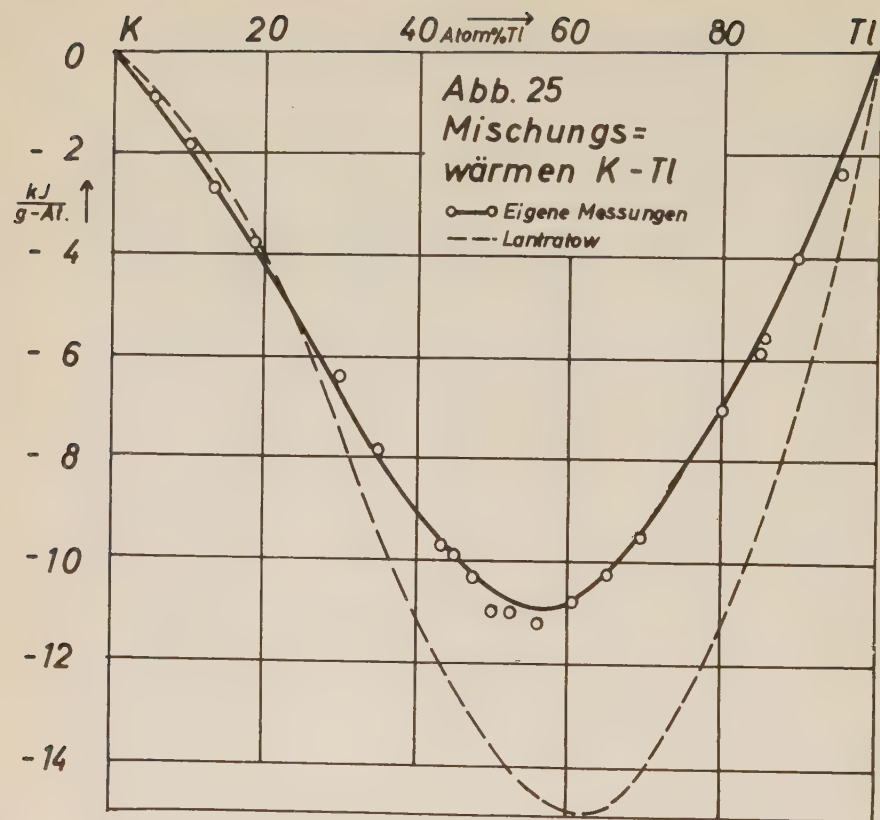
x_{Tl}	H^M	$\overline{H^M}$	ε_H	ξ	$\overline{\xi}$	ε_ξ
0,054	- 960	- 940	- 20	-18800	-18400	- 400
0,099	- 1870	- 1860	- 10	-20900	-20800	- 100
0,135	- 2690	- 2660	- 30	-23100	-22800	- 300
0,189	- 3770	- 3940	170	-24500	-25700	200
0,303	- 6410	- 6740	330	-30340	-31900	1600
0,361	- 7800	- 8080	280	-33800	-35000	1200
0,435	- 9700	- 9560	-140	-39500	-38900	- 600
0,455	- 9910	- 9920	10	-40000	-40000	0
0,480	-10390	-10310	- 80	-41600	-41300	- 300
0,502	-11030	-10650	-620	-44100	-42600	-1500
0,520	-11020	-10860	-160	-44100	-43500	- 600
0,552	-11280	-11350	70	-45600	-45900	300
0,606	-10880	-10870	10	-45500	-45500	0
0,646	-10280	-10330	50	-45000	-45200	200
0,694	- 9560	- 9520	- 40	-45000	-44800	- 200
0,802	- 7040	- 7000	- 40	-44300	-44000	- 300
0,847	- 5900	- 5650	-250	-45500	-43600	-1900
0,852	- 5600	- 5490	-110	-44500	-43600	- 900
0,896	- 4020	- 4030	10	-42200	-43300	1100
0,944	- 2240	- 2270	30	-42400	-42900	- 500

Anhang: Intermediäre Punkte im System K-Tl

x_{Tl}	ξ	$\overline{\xi}$	x'	zugefügt
0,31	-30300	-32200	0,94	reines K
0,37	-34600	-35900	0,94	reines K
0,68	-48200	-44900	0,13	reines Tl

Tabelle 18: Werte-Tabelle K-Tl

x_{Tl}	H^M	ξ	H_K^M	H_{Tl}^M
0,00	0	-15500	0	-15500
0,10	- 1880	-20900	300	-21300
0,20	- 4210	-26300	700	-23700
0,30	- 6680	-31700	500	-23100
0,40	- 8900	-37100	- 800	-21100
0,50	-10600	-42400	- 3900	-17400
0,60	-10920	-45500	-17460	- 6600
0,70	- 9410	-44800	-23000	- 3600
0,80	- 7040	-44000	-29100	- 1500
0,90	- 3900	-43300	-35600	- 400
1,00	0	-42500	-42500	0



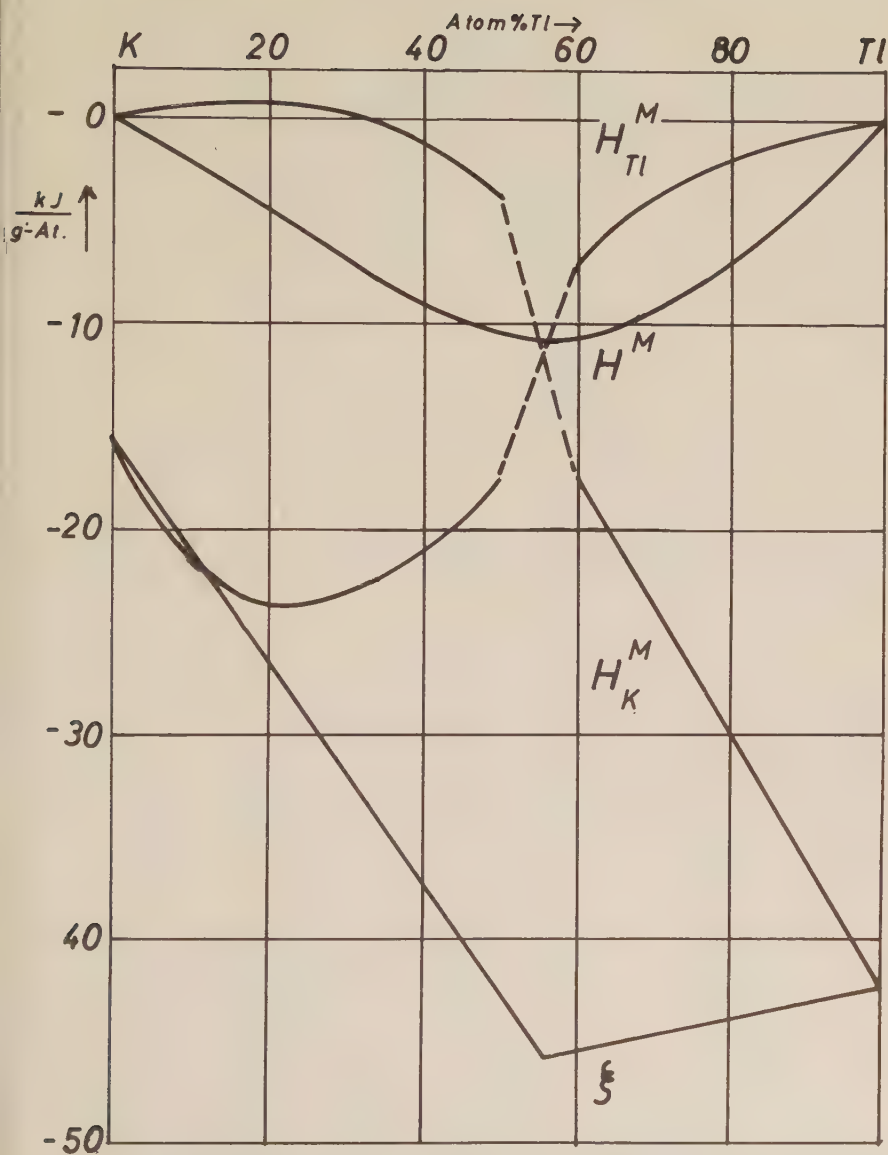


Abb.27 Partielle Mischungswärmen K-Tl

VI. Diskussion der Ergebnisse

Wir werden zuerst die Abhängigkeit der gemessenen Größen von der Stellung des zweiten Partners im Periodensystem betrachten. Dann wollen wir die Zustandsdiagramme mit den gefundenen Mischungswärmen vergleichen. Da sich dabei Parallelen zeigen, werden wir aus Zustandsdiagrammen noch nicht untersuchter Systeme Aussagen über die Lage der ξ -Kurve in diesen Systemen machen. Die gefundenen Regelmäßigkeiten werden wir mit den Ergebnissen von F.E.Wittig und Mitarbeitern vergleichen und diese Ergebnisse qualitativ deuten.

1. Betrachtung der Lage der ξ -Kurven

Um etwas über die Abhängigkeit der Lage der ξ -Kurven von der Stellung des zweiten Partners im Periodensystem sagen zu können, haben wir in Abb.28 die ξ -Kurven aller Natriumsysteme zusammengestellt. Dabei haben wir die ξ -Kurven nach der Lage des zweiten Partners im Periodensystem in Gruppen und Perioden geordnet.

Betrachten wir zunächst die ξ -Kurven der Natriumsysteme, deren zweite Partner der gleichen Periode angehören (in Abb.28 in der gleichen Zeile stehen). Man erkennt sofort, daß die Lage der ξ -Kurven sich in der 5. und 6. Periode in ähnlicher Weise ändert. Im Groben nehmen die ξ -Werte von der 2. zur 5. Gruppe ab. Bei genauerer Betrachtung bildet die 3. Gruppe in der 5. Periode ein schwaches, in der 6. Periode ein ausgeprägtes Maximum.

Betrachten wir nun die ξ -Kurven der Natriumsysteme, deren zweite Partner der gleichen Gruppe angehören. Das Bild ist hierbei weniger einheitlich. Die ξ -Werte werden von der 5. zur 6. Periode in der 2. und 3. Gruppe nach negativen Werten, in der 4. Gruppe dagegen nach positiven Werten verschoben.

In Abb.29 haben wir die vorliegenden ξ -Kurven der Kaliumsysteme in der gleichen Anordnung wie in Abb.28 zusammengestellt. Unsere eigenen Messungen haben wir dabei durch die Ergebnisse von M.Ph.Lantratow und A.F.Alabyschew (Lit.47) im

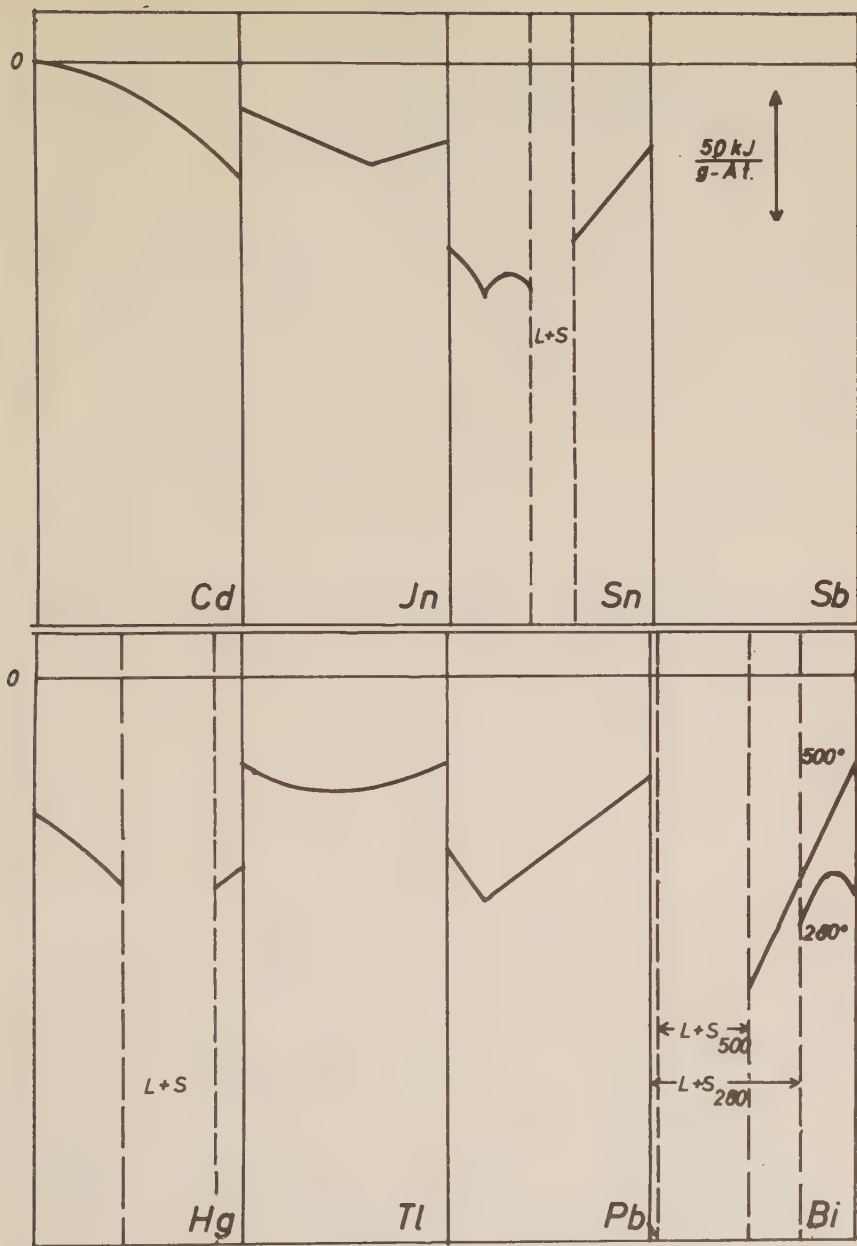


Abb. 28 ξ -Kurven der Na-Systeme

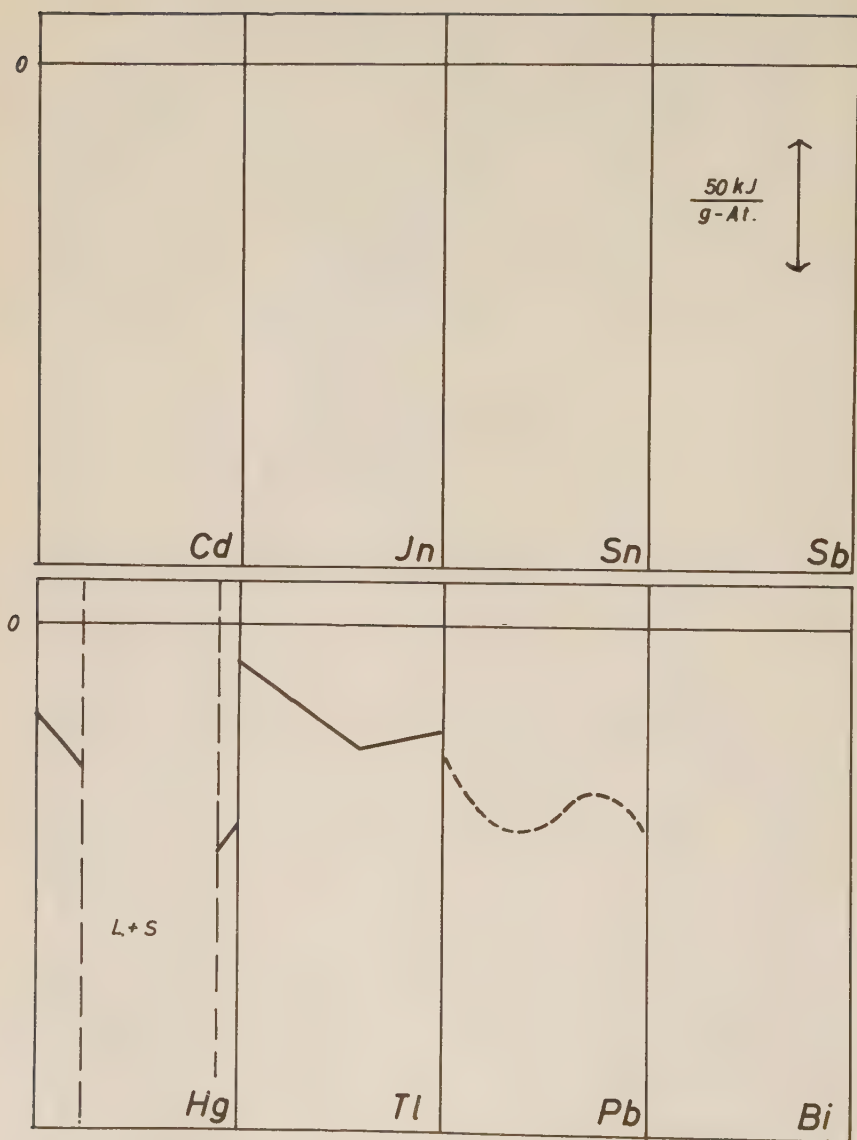


Abb. 29 ξ -Kurven der K-Systeme

System Kalium-Blei ergänzt. Die Mischungswärmen dieser Arbeit sind aus EMK-Messungen und deren Temperaturabhängigkeit bestimmt worden, sind also weniger genau als die Ergebnisse der direkten Messungen der Mischungswärmen.

Leider läßt sich aus den wenigen vorliegenden Ergebnissen noch nicht viel Systematisches sagen. Offenbar bildet auch bei den Kaliumsystemen die 3. Gruppe ein Maximum innerhalb einer Periode. Inwieweit sich die ξ -Werte verschieben, wenn der zweite Partner innerhalb einer Gruppe variiert wird, läßt sich aus unseren Ergebnissen noch nicht schließen.

2. Betrachtung der Form der ξ -Kurven

Betrachten wir Abb.28 auf die Form der ξ -Kurven hin, so fällt als erstes auf, daß die Formen der ξ -Kurven in der 5. und in der 6. Periode innerhalb einer Gruppe einander sehr ähnlich sind. Hiervon bilden nur die Systeme eine Ausnahme, die im untersuchten Bereich eine heterogene Zone enthalten. Da die Abweichung von der ähnlichen Form nur in der Nähe der heterogenen Zone zu beobachten ist, vermuten wir, daß die Abweichung auf die heterogene Zone zurückzuführen ist. Das würde bedeuten, daß die Ähnlichkeit sich noch verstärken müßte, wenn man mit der Meßtemperatur über das Maximum des Liquidus heraufgehen kann.

Innerhalb einer Periode ändert sich die Neigung der Kurven in systematischer Weise von der 2. zur 5. Gruppe hin: In der 2. Gruppe haben die ξ -Kurven bei hohen Natriumkonzentrationen die positivsten Werte und diese nehmen mit abnehmender Natriumkonzentration fast monoton ab. In der 3. Gruppe verlaufen die ξ -Kurven fast waagerecht. In der 4. Gruppe nehmen die ξ -Werte mit abnehmender Natriumkonzentration bis zu der Zusammensetzung Na_4Me ab, um dann mit zunehmender Natriumkonzentration zuzunehmen. In der 5. Gruppe liegen die Natrium-Wismuth-Mischungswärmen nur teilweise vor. Die ξ -Werte nehmen auf der natriumreichen Seite mit abnehmender Natriumkonzentration ab und auf der natriumarmen Seite mit abnehmender Natriumkonzentration zu. Wo in der 5. Gruppe das Minimum liegt, können

wir nicht sicher sagen, wir vermuten es bei der Zusammensetzung Na_3Me .

Außerdem ist erwähnenswert, daß wir erst in der 4. Gruppe ein scharfes Minimum der $\{$ -Werte beobachten.

Bei den Kaliumsystemen lassen sich leider keine weitgehenden Schlüsse aus den vorliegenden Ergebnissen ziehen. Die vorhandenen Kaliumsysteme verhalten sich den entsprechenden Natriumsystemen analog.

3. Betrachtung der ersten partiellen Mischungswärmen

Unter den ersten partiellen Mischungswärmen versteht man den Wert der partiellen Mischungswärmen bei unendlicher Verdünnung. Nach der Definition der partiellen Mischungswärmen und der $\{$ -Kurven ergibt sich, daß die ersten partiellen Mischungswärmen gleich den $\{$ -Werten bei der Konzentration $x = 0$ und $x = 1$ ist. Daher steckt im systematischen Verhalten der ersten partiellen Mischungswärmen einiges, was über das systematische Verhalten der Form der $\{$ -Kurven im letzten Abschnitt schon gesagt wurde.

In Abb.30 haben wir nun die ersten partiellen Mischungswärmen der Natriumsysteme eingezeichnet und die ersten partiellen Mischungswärmen in den Systemen, deren zweite Partner der gleichen Periode angehören, mit einem Kurvenzug verbunden.

Die ersten partiellen Mischungswärmen ändern sich systematisch mit der Gruppenzahl des zweiten Partners. Die ersten partiellen Mischungswärmen verlaufen in der 5. und 6. Periode recht gut parallel. Nur die erste partielle Mischungswärme des Quecksilbers macht hier eine Ausnahme. Dies deckt sich mit den Ergebnissen von P.Scheidt (Lit.13), daß die Mischungswärmen der Quecksilbersysteme die Neigung haben, von gefundenen Regelmäßigkeiten nach negativeren Werten abzuweichen.

Die Kurven der ersten partiellen Mischungswärmen schneiden sich sowohl in der 5. wie in der 6. Periode zwischen der 3. und 4. Gruppe, also an der Zintl-Grenze.

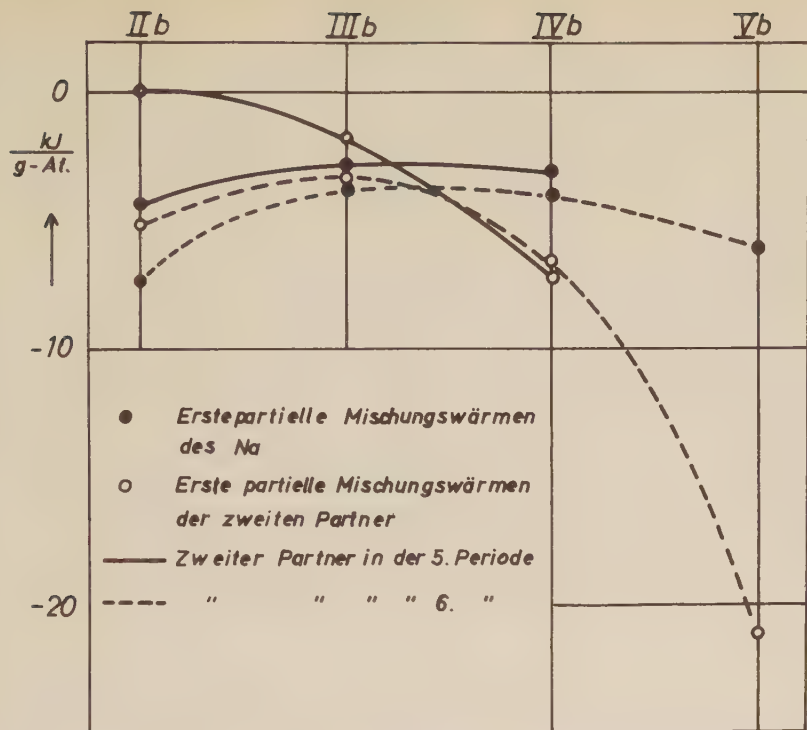


Abb.30 Erste partielle Mischungswärmen der Na - Systeme

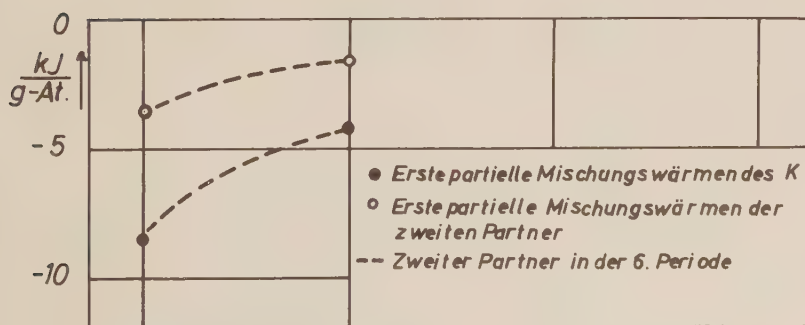


Abb.31 Erste partielle Mischungswärmen der K - Systeme

Eine analoge Aufzeichnung der ersten partiellen Mischungswärmen der bekannten Kaliumsysteme zeigt Abb.31. Leider sind es noch zu wenige, um daraus systematische Schlüsse ziehen zu können. Die Kurve läuft der entsprechenden Natriumkurve recht gut parallel.

4. Vergleich der $\int$ -Kurven mit den Zustandsdiagrammen

Es ist schon des öfteren darauf hingewiesen worden, daß zwischen den Mischungswärmen und den Zustandsdiagrammen der Systeme Parallelen auftreten. Ebenso lassen sich auch Parallelen zwischen den Mischungswärmen und anderen Eigenschaften der Systeme, wie Leitfähigkeit, Volumenkontraktion, magnetische Suszeptibilität, Viskosität und Bildungswärme aufzeigen. Leider müssen wir uns auf den Vergleich der Mischungswärmen mit den Zustandsdiagrammen beschränken, da in den von uns untersuchten Systemen die anderen zitierten Meßgrößen noch nicht bekannt sind.

Wir haben für diese Betrachtung die Zustandsdiagramme der untersuchten Natriumsysteme in Abb.32 nach M.Hansen (Lit.48) zusammengestellt. Die Anordnung der Systeme entspricht wieder der Stellung der zweiten Partner im Periodensystem.

Vergleicht man Abb.32 mit der Aufzeichnung der $\int$ -Kurven in Abb.28, so erkennt man, daß die Phasendiagramme ähnlichen Regeln unterworfen sind wie die $\int$ -Kurven. Und zwar entspricht einer Verschiebung der $\int$ -Kurve nach negativen Werten (z.B. in der 5. Periode von der 2. zur 4. Gruppe, in der 2. Gruppe von der 5. zur 6. Periode, vgl.S.72) eine stärkere Ausprägung des Schmelzpunktmaximums einer oder mehrerer Verbindungen.

5. Aussagen über die Mischungswärmen noch nicht untersuchter Systeme

Die im vorigen Kapitel aufgezeigten Parallelen der Eigenschaften des Phasendiagrammes und der Lage der $\int$ -Kurven regte uns an, aus den Phasendiagrammen etwas über die Lage der $\int$ -Kurve in den Systemen, in denen noch keine Messungen der Mischungswärmen vorliegen, auszusagen. Natürlich sind wir uns im klaren

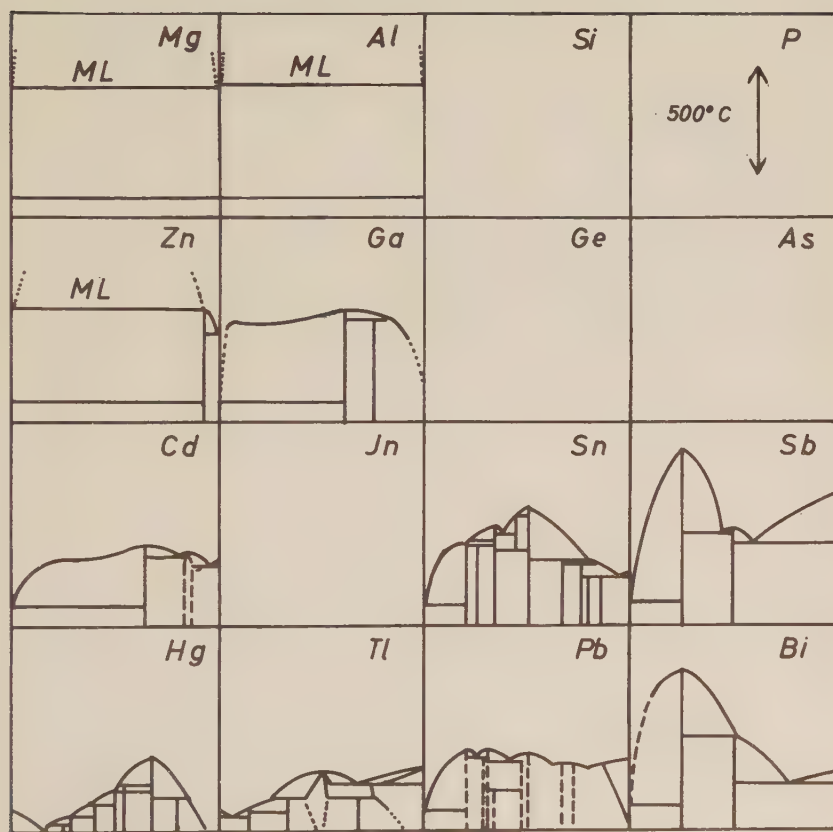


Abb.32 *Phasendiagramme einiger Na - Systeme*

ML = Mischungslücke

darüber, daß solche Aussagen nur qualitativ sein können, und daß man keine Schlüsse auf Feinheiten wie Zwischenmaxima oder die Form der ξ -Kurven ziehen kann.

Wir halten diese Aussagen für wichtig, da viele der noch nicht untersuchten Systeme der direkten Messung der Mischungswärmen entweder gar nicht oder nur sehr schwierig zugänglich sind. So ist in den Systemen Natrium-Magnesium und Natrium-Aluminium die Mischungslücke über den ganzen Konzentrationsbereich ausgedehnt, im System Natrium-Antimon liegt der Schmelzpunkt der höchst schmelzenden Verbindung über dem Schmelzpunkt des Natriums, und die für solche Untersuchungen nötigen Mengen Gallium sind nicht zu beschaffen.

Für diese Aussagen über die Lage der ξ -Kurven anhand der Phasendiagramme müssen wir außer der Beobachtung des letzten Kapitels, daß eine ξ -Kurve um so negativer ist, je stärker ausgeprägt ein Schmelzmaximum im Phasendiagramm ist, noch die längst bekannten Tatsachen heranziehen, daß eutektische Systeme im allgemeinen nur schwache Wärmetönungen aufweisen (über ihr Vorzeichen läßt sich nicht ohne weiteres etwas aussagen), und daß Systeme mit Mischungslücken stark positive Mischungswärmen aufweisen (je breiter die Mischungslücke, desto positiver ist im allgemeinen die Mischungswärme).

Für diese Betrachtung haben wir nun in Abb.32 nicht nur die Phasendiagramme der Systeme, die wir untersucht haben, sondern auch die Phasendiagramme einiger anderer Natriumsysteme aufgenommen. Dabei haben wir uns auf solche Systeme beschränkt, deren Mischungswärmen zumindest prinzipiell direkt gemessen werden können, d.h. also, in denen der Schmelzpunkt der zweiten Komponente nicht über dem Siedepunkt des Natriums liegt.

Auf Grund der Mischungslücken sind die Mischungswärmen in den Systemen Natrium-Magnesium, Natrium-Aluminium und Natrium-Zink sicher stark positiv. Die Breite der Mischungslücke läßt vermuten, daß die Mischungswärmen im System Natrium-Magnesium positiver sind als im System Natrium-Zink. Das System Natrium-Gallium wird nur kleine Mischungswärmen aufweisen. Im System Natrium-Antimon wird die Mischungswärme stark negativ sein,

sicher negativer als in den Systemen Natrium-Zinn und Natrium-Wismut.

In der Abb.33 haben wir eine entsprechende Zusammenstellung der Phasendiagramme der Kaliumsysteme gezeichnet. Leider sind die Phasendiagramme der Kaliumsysteme weniger vollständig und ungenauer bekannt als die der entsprechenden Natriumsysteme.

Die Mischungswärmen in den Systemen Kalium-Aluminium, Kalium-Zink und Kalium-Cadmium sind nach den Zustandsdiagrammen sicher stark positiv. Die Breite der Mischungslücken läßt vermuten, daß die Mischungswärmen in der angegebenen Reihenfolge der Systeme kleiner werden. Die Mischungswärmen in den Systemen Kalium-Antimon, Kalium-Zinn und Kalium-Wismut sind sicher stark negativ. Wie sich die Mischungswärmen dieser Systeme untereinander verhalten, läßt sich aus den Zustandsdiagrammen nicht eindeutig entscheiden.

Auffällig ist das Auftreten einer Mischungslücke im System Kalium-Blei. Es steht völlig im Widerspruch zu den Ergebnissen der Bestimmung der Mischungswärmen von A.F.Alabyschew und M.Ph.Lantratow (Lit.47), die stark negative Mischungswärmen fanden. Wir nehmen daher an, daß die Bestimmung des Zustandsdiagrammes in diesem System sehr unzuverlässig ist. M.Hansen gibt die Liquiduskurve im fraglichen Bereich auch nur gestrichelt an.

6. Zusammenfassung der gefundenen Regelmäßigkeiten

Wir wollen nun die gefundenen Ergebnisse und Regelmäßigkeiten zusammenstellen. Es wird sich zeigen, daß die Schlüsse, die wir aus den Phasendiagrammen auf die Mischungswärmen ziehen, sich gut in die Gesetzmäßigkeiten, die wir anhand der kalorimetrisch gemessenen ξ -Kurven fanden, einordnen.

Für die Natriumsysteme gelten folgende Gesetzmäßigkeiten:

Wird der zweite Partner innerhalb der 5. oder 6. Periode variiert, so verschieben sich die ξ -Werte von der 2. zur 5. Gruppe nach negativeren Werten. Dabei bilden die Mischungs-

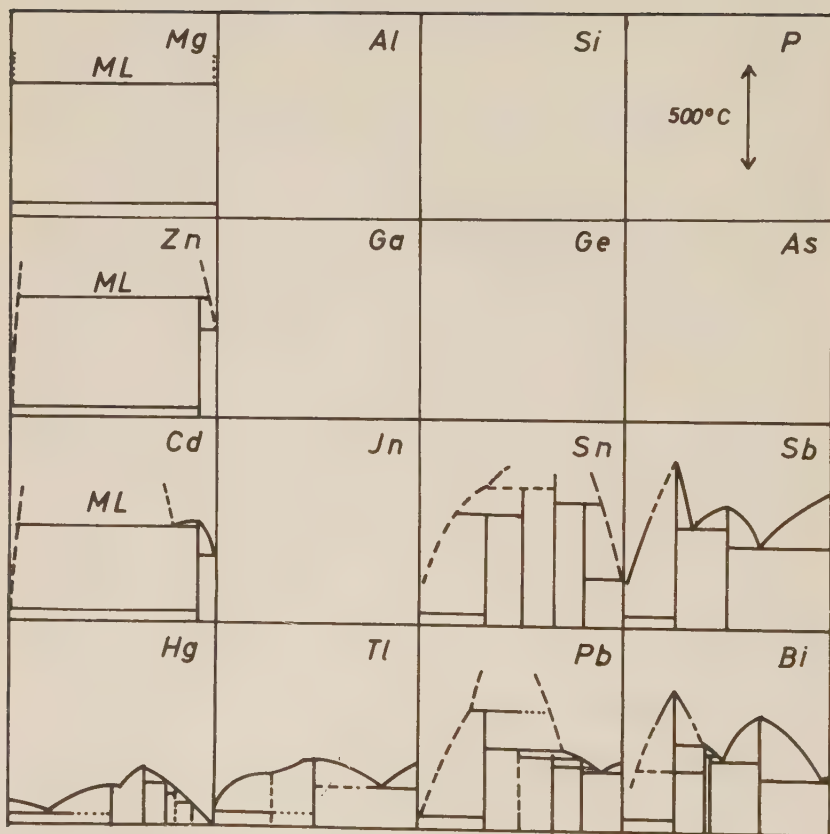


Abb. 33 *Phasendiagramme einiger K-Systeme*
 ML = Mischungslücke

wärmen der 3. Gruppe in der 5. Periode ein schwaches, in der 6. Periode ein sehr ausgeprägtes Maximum.

Wird der zweite Partner innerhalb einer Gruppe variiert, so verschieben sich die ξ -Kurven mit steigender Periodenzahl innerhalb der 2. und 3. Gruppe nach negativen Werten, innerhalb der 4. und 5. Gruppe nach positiven Werten. Die Grenze der Umkehr der Richtung der Verschiebung ist identisch mit der Zintl-Grenze.

Ferner fanden wir, daß die Formen der ξ -Kurven innerhalb einer Gruppe in der 5. und 6. Periode sehr ähnlich sind.

Bei den Kaliumsystemen läßt sich leider weniger aussagen. Wir vermuten, daß für die Kaliumsysteme ganz ähnliche oder die gleichen Regelmäßigkeiten gelten. Diese Vermutung wird durch die Messungen der Mischungswärmen und die Schlüsse, die wir aus den Zustandsdiagrammen auf die Mischungswärmen zogen, gestützt.

7. Vergleich unserer Ergebnisse mit denen von F.E.Wittig und Mitarbeitern

Wie wir bereits in der Einleitung schrieben, wurden wir zu unseren Untersuchungen durch die Ergebnisse von F.E.Wittig und Mitarbeitern (Lit.1,2,3,4,5) angeregt, die zum ersten Mal Zusammenhänge zwischen den Mischungswärmen der B-Metalle der 4., 5. und 6. Periode untereinander und der Stellung der Partner im Periodensystem aufzeigten.

Da Legierungen der Alkalimetalle mit B-Metallen ganz anderen Bindungskräften unterliegen als die Legierungen der B-Metalle unter sich, versprochen die Mischungswärmen der Alkalimetalle mit den B-Metallen wichtige Aufschlüsse darüber, inwieweit die von Wittig und Mitarbeitern gefundenen Verschiebungssätze vom Bindungscharakter des untersuchten Systems abhängen.

Wir möchten daher die von uns gefundenen Gesetzmäßigkeiten mit den Verschiebungssätzen vergleichen. Dazu haben wir zunächst diese Sätze hier aufgeführt:

Die Regeln beziehen sich auf den Fall, daß der erste Partner A der betrachteten Systeme festgehalten wird und nur der zweite Partner B variiert wird.

1. In jeder homologen Reihe erhält man in der 4., 5. und 6. Periode eine analoge Lage der ξ -Kurven.

2. Die negativsten Werte erhält man jeweils in der Periode des ständigen Partners A.

3. Ein Übergang von der Periode des ständigen Partners A zu einer benachbarten verschiebt die ξ -Werte nach positiven Werten und zwar im allgemeinen um etwa 8 kJ/g-At.

4. Das A-A- (z.B. Zn-Zn-)System kann als Nullniveau für die Verschiebungen betrachtet werden. Zusammen mit Regel 3 folgt, daß alle Systeme, deren Komponenten der gleichen Gruppe angehören, positive Mischungswärmen zeigen sollten.

5. Innerhalb einer Periode zeigen die III-V- und vermutlich die II-VI-Verbindungen die negativsten Werte. Die IV-IV-Verbindungen zeigen ein schwaches Maximum in einer Mulde.

6. ξ -Kurven zeigen ähnliche Gestalt, wenn die B-Komponenten der gleichen Gruppe angehören.

Diese Regeln haben sich für die Mischungswärmen der Metalle Zink, Cadmium, Indium, Zinn, Antimon, Quecksilber, Thallium, Blei, Wismut untereinander bestätigt. Nur bei den Quecksilbersystemen muß man ein negativeres Bezugssystem voraussetzen als Regel 4 angibt.

Zunächst lassen sich aus den uns vorliegenden Daten der Mischungswärmen der Alkali- mit den B-Metallen die Regeln 3 und 4 weder bestätigen noch widerlegen. Regel 2 gilt für die Mischungswärmen der B- mit den Alkalimetallen nicht.

An Stelle der Regel 3 tritt die Beobachtung, daß innerhalb einer Gruppe die ξ -Werte mit steigender Periodenzahl in der 2. und 3. Gruppe nach negativen und in der 4. und 5. Gruppe nach positiven Werten verschoben werden.

Die 5. Regel entspricht unserer Beobachtung, daß die Mischungswärmen von der 2. zur 5. Gruppe nach negativen Werten verschoben werden.

Die Regeln 1 und 6 bleiben gültig.

Die Mischungswärmen, die bei der Mischung der B-Metalle unter sich auftreten, sind eine Größenordnung kleiner als die Mischungswärmen der B- mit den Alkalimetallen.

8. Deutung unserer Ergebnisse

Einen ersten Hinweis auf die Deutung unserer Ergebnisse fanden wir in dem scharfen Minimum, das die ξ -Kurven der Systeme Natrium-Zinn und Natrium-Blei bei der Zusammensetzung Na_4Me bilden. Denn dies ist, wie wir auf S.39 schon angaben, genau die Zusammensetzung, die wir bei einer rein heteropolaren Verbindung der beiden Elemente erwarten würden. Einen weiteren Hinweis auf einen heteropolaren Bindungsanteil bildet das starke In-Erscheinung-treten der Zintl-Grenze, an der sich, wie wir schon sagten (S.83), die Richtung der Verschiebung der ξ -Werte innerhalb einer Gruppe umkehrt, an der sich die Größenbeziehung zwischen den ersten partiellen Mischungswärmen der beiden Komponenten umkehrt und jenseits derer zum ersten Mal ein scharfes Minimum in der ξ -Kurve auftritt. Zintl hatte seine Grenze so definiert, daß rechts von der Grenze heteropolare Bindungsanteile auftreten sollten.

Durch alle diese Hinweise scheint es uns sicher zu sein, daß in der 4. und 5. Gruppe sehr starke heteropolare Bindungsanteile auftreten. Denn auch beim System Natrium-Wismut vermuten wir ein sehr scharfes Minimum bei der Zusammensetzung Na_3Bi .

Die Ergebnisse von A.Roeder und W.Morawietz und von F.Sauerwald und W.Teske im System Kalium-Quecksilber deuten aber auch in diesem System auf einen heteropolaren Bindungsanteil. Daher nehmen wir einen heteropolaren Bindungsanteil in allen von uns untersuchten Systemen an, dessen Größe von der 2. zur 5. Gruppe zunimmt. Dies würde die Verschiebung der ξ -Werte nach negativen Werten von der 2. zur 5. Gruppe erklären. Die Verschiebung der ξ -Kurven mit wachsender Periodenzahl nach positiven Werten in der 4. und 5. Gruppe entspricht der allgemeinen chemischen Erfahrung, daß die Affinität der Elemente der 4., 5., 6. und 7. Gruppe zu elektropositiven Metallen mit steigender Perioden-

zahl abnimmt.

Wir haben zur Abschätzung des heteropolaren Anteils die Beziehung, die L. Pauling zwischen der Differenz der Elektronegativitäten der Elemente und dem Anteil der heteropolaren Bindung angibt (Lit.49), herangezogen. Offensichtlich sind aber die Elektronegativitäten nicht genau genug bekannt, denn es liegen uns die Werte von W. Gordy (Lit.50) vor, aber für einige Metalle haben wir von R.T. Sunderson (Lit.51) Werte vorliegen, die von denen von Gordy erheblich differieren. Wir haben in Tab.19 die Werte der Differenzen der Elektronegativitäten und die daraus sich ergebenden Anteile der heteropolaren Bindung nach L. Pauling aufgeführt. Die Werte in Klammern sind aus den neueren Werten der Elektronegativitäten von R.T. Sunderson errechnet. (Leider liegt von Sunderson die Elektronegativität des Natriums noch nicht vor.) Die Systeme sind wieder nach der Stellung des zweiten Partners im Periodensystem geordnet.

Tabelle 19

Na-Mg 0,3 3%	Na-Al 0,6 8%		
Na-Zn 0,3 3%	Na-Ga 0,5 6%		
Na-Cd 0,2 1%	Na-In 0,5 6%	Na-Sn 0,8 15%	Na-Sb 0,9 18%
Na-Hg 0,1 1% (1,0 22%)	Na-Tl 0,4 4% (1,1 26%)	Na-Pb 0,6 8% (1,1 26%)	Na-Bi 0,9 18% (1,2 30%)

Man sieht, daß die von uns gefundene Tendenz, daß der heteropolare Bindungsanteil von der 2. zur 5. Gruppe stärker und mit steigender Periodenzahl schwächer wird, von den Pauling'schen Elektronegativitäten bestätigt wird. Die numerischen Werte des Anteils der heteropolaren Bindung dürfen aber unserer Meinung nach nur als grobe Abschätzung aufgefaßt werden.

Daß die f -Kurven in der 2. und 3. Gruppe mit steigender Periodenzahl nach negativen Werten verschoben werden, ließe sich mit einer mit der Periodenzahl stärker werdenden metalli-

schen Bindung erklären. Diese metallische Bindung wird von einer heteropolaren Komponente überlagert, wie wir weiter oben gezeigt haben. Aber die heteropolare Komponente, die ja von rechts nach links zunimmt, wird erst jenseits der Zintl-Grenze so stark, daß ihre Abnahme mit steigender Periodenzahl die Zunahme der metallischen Bindung mit steigender Periodenzahl überdeckt.

Ein Versuch, den Einfluß der Atomradien, der stets einen positiven Beitrag liefern müßte, abzuschätzen, lieferte keine brauchbaren Ergebnisse, denn wegen der heteropolaren Bindungskomponente ist es quantitativ nicht abzuschätzen, wie sich der Ladungszustand auf die Atomradien auswirkt. Da aber von der Annahme des Ladungszustandes der Radius der Ionen stark abhängt, läßt sich mit dieser Annahme alles begründen.

Unsere Deutung stimmt auch ganz gut mit den Ergebnissen von F.E.Wittig und Mitarbeitern überein. Da unter den B-Metallen nur metallische Bindung auftritt, ist die Bindung zwischen zwei gleichen Atomen etwa gleich stark wie zwischen zwei ungleichen; infolgedessen ist es leicht verständlich, daß die auftretenden Mischungswärmen nicht sehr groß und von wechselndem Vorzeichen sind. Bei unseren Ergebnissen sind dagegen die Bindungen zwischen den ungleichen Atomen wegen der heteropolaren Komponente wesentlich stärker als zwischen den gleichen Atomen. Daher sind unsere Mischungswärmen stark negativ. Erst in der zweiten und dritten Periode in der zweiten und dritten Gruppe treten ähnliche Verhältnisse wie bei den B-Metallen auf.

VII. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden die Mischungswärmen H^M von Natrium mit B-Metallen der 5. und 6. Periode, und zwar mit Cadmium, Indium, Zinn, Quecksilber, Thallium, Blei und Wismut, außerdem die Mischungswärmen des Kaliums mit Quecksilber und Thallium gemessen. Die Mischungswärmen wurden auf $\{$ -Funktionen umgerechnet. Es konnte gezeigt werden, daß Lage und Form der $\{$ -Kurven in systematischer Weise von der Stellung des zweiten Partners im Periodensystem abhängt.

Auf Grund der Beobachtung, daß die Eigenschaften der Phasendiagramme ähnlichen Gesetzmäßigkeiten unterworfen sind wie die $\{$ -Kurven, wurden anhand der Phasendiagramme Aussagen über die Lage der $\{$ -Kurven in noch nicht kalorimetrisch untersuchten Systemen gemacht. Diese Aussagen bestätigten die von uns kalorimetrisch gefundenen Gesetzmäßigkeiten für einen größeren Bereich des Periodensystems.

Die von uns gefundenen Gesetzmäßigkeiten wurden mit den von Wittig gefundenen Regeln über die Mischungswärmen der B-Metalle untereinander verglichen.

Unsere Ergebnisse lassen sich qualitativ deuten mit der Annahme eines heteropolaren Bindungsanteils, der von der 2. zur 5. Gruppe zunimmt und mit steigender Periodenzahl abnimmt. Außerdem nehmen wir einen metallischen Bindungsanteil an, der mit steigender Periodenzahl stärker wird.

VIII. Literaturverzeichnis

- 1 F.E.Wittig, Z.Elektrochemie 63, 327, 1959
- 2 F.E.Wittig und E.Gehring, Naturwiss. 46, 200, 1959
- 3 F.E.Wittig und E.Müller, Z.phys.Chem. NF. 21, 47, 1959
- 4 F.E.Wittig und E.Müller, Z.Metallkunde 51, 226, 1960
- 5 F.E.Wittig und E.Gehring, Naturwiss. 47, 57, 1960
- 6 W.Schmatz, Diplomarbeit Universität München, 1957
- 7 F.E.Wittig und W.Schmatz, Z.Elektrochemie 63, 470, 1959
- 8 T.Kleinsteuber, Diplomarbeit Universität München, 1961
- 9 F.Huber, Diplomarbeit Universität München, 1956
- 10 F.E.Wittig und F.Huber, Z.Elektrochemie 60, 1181, 1956
- 11 F.E.Wittig und G.Kemeny, Chemie-Ingenieurtechnik 32, 685, 1960
- 12 W.Schilling, Diplomarbeit Universität München 1957
- 13 P.Scheidt, Dissertation Universität München, 1960
- 14 E.Müller, Dissertation Universität München, 1958
- 15 E.Gehring, Dissertation Universität München, 1960
- 16 F.E.Wittig und W.Schilling, Z.Metallkunde 50, 610, 1959
- 17 C.Wagner, Thermodynamic of Alloys, Cambridge, Mass., 1952
- 18 F.Weibke und O.Kubaschewski, Thermochemie der Legierung, Berlin, 1943
- 19 K.Hauffe, Z.Elektrochemie 46, 348, 1940
- 20 A.F.Alabyschew und A.G.Moratschewskii, Dokl.Akad.Nayk CCCP 111, 569, 1956
- 21 R.L.McKisson und L.A.Bromley, Trans.Am.Inst.Mining Met. Engrs. 194, 33, 1952
- 22 Y.K.Delimaarski und A.Kolotin, J.phis.Chim., Moskau 28, 116169, 1954
- 23 K.Hauffe und A.L.Vierk, Z.Elektrochemie 53, 149, 1949
- 24 A.G.Moratschewskii, Mauchno-Techn.Inform.Bull. Lenin Polytechn.Inst. Nr.3, 12, 1957
- 25 A.G.Moratschewskii und M.Ph.Lantratow, J.obtschei Chim. 29, 2109, 1954
- 26 R.Hultgren, Selected Values, Minerals Res. Lab. Berkeley, Cal.
- 27 O.Kubaschewski und W.Seith, Z.Metallkunde 30, 7, 1938
- 28 W.Biltz und W.Holverseidit, Z.anorg.allg.Chemie 140, 261, 1924
- 29 M.Kawakami, Z.anorg.allg.Chem. 167, 345, 1927
- 30 H.E.Bent und J.H.Hildebrand, J.Amer.Chem.Soc. 49, 3011, 1927
- 31 K.Hauffe, Z.Elektrochemie 46, 348, 1940
- 32 R.Oriani und M.B.Webb, Acta Met. 7, 63, 1959
- 33

- 33 O.Kubaschewski und J.A.Catteral, Thermochemical Data of Alloys, London, 1956
- 34 K.Hauffe und A.L.Vierk, Z.Elektrochemie 53, 151, 1949
- 35 A.G.Moratschewskii und A.F.Alabyschew und M.F.Lantratow, Usp.Chim. 27, 921, 1958
- 36 A.G.Moratschewskii, Prikladnoi Chim. 30, 1239, 1957/
31, 1266, 1958
- 37 K.Hauffe und A.L.Vierk, Z.Elektrochem. 53, 743, 1949
- 38 W.Seith und O.Kubaschewski, Z.Elektrochem. 43, 743, 1937
- 39 G.D.Roos, Z.anorg.allg.Chem. 94, 329, 1916
- 40 E.Zintl und A.Harder, Z.phys.Chem. 34 B, 238, 1936
- 41 M.Kawakami, Z.anorg.allg.Chem. 167, 345, 1927
- 42 I.S.Pedder und S.Barrat, J.chem.Soc.(London), 1933, 537
- 43 A.Roeder und W.Morawietz, Z.Metallkunde 47, 734, 1956
- 44 A.Roeder und W.Morawietz, Z.Elektrochem. 60, 431, 1956
- 45 F.Sauerwald und W.Teske, Z.anorg.allg.Chem. 210, 247, 1933
- 46 M.Ph.Lantratow und E.W.Zarenkow, J.phis.Chim., Moskau 33, 1792, 1959
- 47 M.Ph.Lantratow und A.F.Alabyschew, J.phis.Chim., Moskau 33, 2429, 1959
- 48 M.Hansen und K.Anderko, Constitution of Binary Alloys, New York, 1958
- 49 L.Pauling, The Nature of the Chemical Bond, London, 1952 . S.70
- 50 W.Gordy, Phys.Rev. 69, 604, 1946
- 51 R.T.Sunderson, J.ind.Nucl. 7, 188, 1958

Lebenslauf

Ich, Tilmann Kleinsteuber, wurde am 16.7.1934 als Sohn des Physikers Dr.habil. Werner Kleinsteuber und seiner Ehefrau Eva, geb. Schubert in Berlin geboren.

Ich besuchte von 1940 bis 1944 die 6. Volksschule in Berlin-Köpenick. Ab 1945 besuchte ich das humanistische Heinrich-Suso-Gymnasium in Konstanz. Dort bestand ich im März 1953 die Reifeprüfung.

Ich begann das Studium der Physik im Sommersemester 1953 an der Albert-Ludwigs-Universität in Freiburg. Ab Sommersemester 1954 studierte ich an der Universität Hamburg, wo ich im Februar 1956 das Vordiplom in Physik ablegte. Ab Wintersemester 1956/57 setzte ich mein Studium an der Ludwig-Maximilians-Universität München fort.

Während meines Studiums habe ich in mehreren Firmen, meistens in Laboratorien, als Werkstudent gearbeitet. Vom Mai 1957 bis zum Mai 1958 unterbrach ich mein Studium, um im "National Physical-Laboratory" des "South-African Council for Scientific and Industrial Research" in Pretoria (Süd-Afrika) als Austauschpraktikant im Rahmen des Internationalen Praktikantenaustausches zu arbeiten.

Vom Mai 1958 bis zum Dezember 1960 machte ich im Physikalisch-Chemischen Institut der Ludwig-Maximilians-Universität München meine Diplomarbeit und anschließend meine Dissertation. Beide Arbeiten habe ich unter Anleitung von Herrn Dr. F.E.Wittig ausgeführt.

